

Defektcharakterisierung von Halbleitermaterialien für die Photovoltaik

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik

der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Markus Holla

geboren am 05.02.1983 in Finsterwalde

Gutachter: Apl. Prof. Dr. sc. nat. Martin Kittler

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Reif

Gutachter: PD Dr. rer. nat. habil. Hartmut Leipner

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2015

Zusammenfassung

Zur Deckung des stetig steigenden Energiebedarfs und unter Berücksichtigung des Umweltschutzes werden unter anderem Solarzellen genutzt. Defekte in Solarzellen können die Effizienz verringern. In dieser Arbeit wird das Defektverständnis von Siliziumbasierten Solarzellen erweitert.

Neue experimentelle Erkenntnisse konnten zu folgenden Schwerpunkten gewonnen werden:

- Siliziumnitrid- und Siliziumkarbidausscheidungen in multikristallinem Silizium
- Rekombinationsaktivität in dünnen Siliziumschichten
- Charakterisierung der Rekombinationsaktivität von Germanium als Modellmaterial für die Siliziumkristallisation
- Rekombinationsaktivität und Verspannung an Korngrenzen

Um Ergebnisse experimenteller Defektcharakterisierung auf allgemein gültige Parameter der Rekombination wie z.B. Ladungsträgerdiffusionslänge oder Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zurückführen zu können, wurden zu folgenden Phänomenen Modelle entwickelt und Simulationen durchgeführt:

- Getterzonen an Korngrenzen
- Ermittlung von Diffusionslänge und Diffusionskoeffizient in Dünnschichtmaterial
- 3D-Raumladungseffekte

Die Nutzung der gewonnenen Erkenntnisse über die Rekombinationseigenschaften der Defekte liegt in einer möglicherweise zukünftigen kontrollierten Defektbeeinflussung und somit einer Effizienzverbesserung von Solarzellen.

Abstract

Solar cells are one possibility to meet the increasing energy requirement. Defects in solar cells can decrease the solar cell efficiency. The defect understanding of silicon based solar cell material is the aim of the present work.

New experimental knowledge is achieved in the following topics:

- silicon nitride and silicon carbide in multicrystalline silicon
- recombination activity in thin silicon layers
- characterization of germanium recombination activity as model material for silicon crystallization
- recombination activity and stresses at grain boundaries

Models and simulations are developed to conclude results from experimental defect characterization to generally valid recombination parameters for example charge carrier diffusion length or surface recombination velocity. The simulation chapters focus on the following issues:

- getter zones at grain boundaries
- estimation of diffusion length and diffusion coefficient in thin film material
- 3D-space-charge-effects

Possibly in future the new knowledge about recombination properties of defects could be used to influence the defects controlledly and increase the solar cell efficiency.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	8
2 Zielstellung, Inhalt und Aufbau	10
3 Grundlagen	12
3.1 Halbleiterphysikalische Grundlagen	12
3.1.1 Arten von Ladungsträgern.....	12
3.1.2 Transport von Ladungsträgern	14
3.1.3 Diffusionskoeffizient.....	16
3.2 Kristallisationsverfahren	16
3.3 Kristalldefekte	17
3.4 Rekombination von Ladungsträgern	18
3.4.1 Strahlende Rekombination	19
3.4.2 Nichtstrahlende Rekombination	20
3.4.3 Effektive Größen der Rekombination	23
3.5 Raumladungszonen	24
3.6 Elektronensonden	27
3.6.1 Anregungsvolumen	27
3.6.2 EBIC.....	30
3.6.3 CL und EDX.....	32
3.6.4 EBSD.....	33
3.7 Photolumineszenzspektroskopie	33
3.8 Raman-Spektroskopie	34
3.9 μ -XRF.....	35
3.10 Methode der finiten Elemente	35
3.10.1 Einführung und Beispiel.....	35
3.10.2 Allgemeine Formulierung der Bubnov-Galerkin-Methode.....	40
3.10.3 Elemente.....	43
3.10.4 Zeitabhängigkeit–Linienmethode.....	45
3.10.5 Randwerte.....	47
3.10.6 Anzahl DOF's	48

3.11	Betrags- und Phasenauswertung.....	50
4	Si₃N₄ und SiC in mc-Silizium	52
4.1	Einleitung	52
4.2	Experimentelle Erkenntnisse.....	54
4.2.1	Si ₃ N ₄ -Röhrenstruktur mit Siliziumkern	54
4.2.2	Residuale Stressverteilung an Si ₃ N ₄ -Stäben	59
4.2.3	Wechselwirkung zwischen metallischen Verunreinigungen und Si ₃ N ₄ / SiC.....	61
4.3	Diskussion Si ₃ N ₄ -Entstehung.....	62
4.4	Kapitelzusammenfassung.....	66
5	Dünne Siliziumschichten.....	68
5.1	Experimentelle Erkenntnisse.....	68
5.2	Kapitelzusammenfassung.....	70
6	Germanium	71
6.1	Experimentelle Erkenntnisse.....	71
6.1.1	EBIC.....	71
6.1.2	Lumineszenzuntersuchungen	72
6.2	Kapitelzusammenfassung.....	75
7	Rekombinationsaktivität und Verspannung an Korngrenzen.....	76
7.1	Experimentelle Erkenntnisse.....	76
7.2	Kapitelzusammenfassung.....	77
8	Getterzonen an Korngrenzen	79
8.1	Konstantes 2-Zonen-Modell	80
8.2	Lineares 2-Zonen-Modell	84
8.3	Lineares 4-Zonen-Modell	89
8.4	“Verunreinigungswolke“ im linearen 4-Zonen-Modell.....	92
8.5	Kapitelzusammenfassung.....	94
9	FE-Simulation an Dünnschichtmaterial.....	96
9.1	Vergleich analytische- und FE-Methode.....	97
9.2	Ladungsträgerverteilung in dünner Schicht und Wafer	99

9.3	Modelloptimierung	102
9.4	Ermittlung der Diffusionslänge aus Phasenverschiebung und Betrag	105
9.5	Effektive Diffusionslänge.....	110
9.6	Ermittlung des Diffusionskoeffizienten	114
9.6.1	Phasenverschiebung	115
9.6.2	Abklingverhalten	117
9.7	Kapitelzusammenfassung	120
10	3D-Raumladungseffekte	121
10.1	Phänomenologie	122
10.1.1	Raumladungszonen an 2D–Defekte	122
10.1.2	Raumladungszonen an 1D–Defekte	123
10.2	Modell Raumladungszone 2D–Defekt	125
10.3	Modell Raumladungszone 1D–Defekt	129
10.4	Modell Raumladungszone 1D–Defekt in Schichten	133
10.4.1	EBIC	133
10.4.2	Ladungsträgergeneration mittels Licht (AM 1,0)	135
10.5	Kapitelzusammenfassung	140
	Schlussbemerkungen.....	141
	Anhang	143
	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	148
	Eigene Publikationen und Vorträge	152
	Literaturverzeichnis.....	154
	Danksagung.....	165

Kapitel 1

Einleitung

Alles Leben benötigt für seine Existenz Energie. Dies betrifft Pflanzen, Tiere wie auch den Menschen. Energie ist außerdem ein Grundpfeiler unserer Wirtschaft und kann nach Abraham Harold Maslow als ein existenzielles Grundbedürfnis eingestuft werden. Der globale Energieverbrauch hat in den letzten 100 Jahren exponentiell zugenommen [1]. Während der Energieverbrauch westlicher Industrienationen in den letzten Jahren relativ konstant ist [2], treiben bevölkerungsreiche und aufstrebende Entwicklungs- und Schwellenländer wie China oder Indien die Energieverbrauchszahlen in die Höhe. Fossile Energieträger wie z.B. Kohle, Gas und Öl sind nur in limitierter Menge vorhanden. Durch die Förderung und Nutzung fossiler Brennstoffe folgt meist die Zerstörung und Verschmutzung der Umwelt.

Durch die immer knapper werdenden fossilen und nuklearen Energieträger ist eine Transformation des Energieerzeugermarktes zu regenerativen Energiequellen notwendig. Im Fokus steht dabei nicht nur die Energieerzeugung sondern auch der Umweltschutz. Gesetze, wie EU-Richtlinie 2009/28/EG, setzen Quoten für den Auf- bzw. Ausbau von erneuerbaren Energien fest. Eine Form der regenerativen Energieerzeugung ist die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie in einer Solarzelle (Photovoltaik). Die Sonne liefert rund 15000-mal mehr Energie als der Mensch bräuchte [3]. Solarzellen bestehen aus Halbleitermaterialien. Das am meisten verwendete Halbleitermaterial ist Silizium. Silizium ist das zweithäufigste chemische Element in der Erdkruste und somit in ausreichender Menge vorhanden. Des Weiteren kann Silizium relativ umweltverträglich verarbeitet werden.

Man kann Siliziumsolarzellen nach ihrer Kristallart einordnen. Der Weltrekordwirkungsgrad von einkristallinen Siliziumsolarzellen (FZ-Si) liegt im Jahr 2014 bei 25,6 % [4], wobei in der Massenproduktion von einkristallinen Siliziumsolarzellen geringere Wirkungsgrade erreicht werden. Sie werden mit dem kostenintensiven Czochralski- oder Float-Zone-Verfahren hergestellt [5]. Um die Kosten zu senken, wurden neue Herstellungsverfahren für Solarsilizium

entwickelt. Diese erzeugen multikristallines Silizium und können beispielsweise durch das Blockguss- oder EFG- Verfahren hergestellt werden [5]. Multikristallines Silizium besteht aus unterschiedlich orientierten Kristalliten und weist somit Kristalldefekte auf. Kristalldefekte verringern den Wirkungsgrad der Solarzelle. In multikristallinem Silizium konnten Wirkungsgrade bis 20,8 % [4] erreicht werden. Auch mikrokristalline Siliziumdünnschichtsolarzellen beinhalten Defekte. Sie erreichen Wirkungsgrade von 10,5 % [4].

Die Rekombination der Minoritätsladungsträger an Kristalldefekten ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der Solarzelle. Um die Solarzelleneffizienz zu verbessern, müssen demzufolge die Rekombinationseigenschaften der Defekte untersucht und verstanden werden, um sie nach Möglichkeit kontrolliert zu beeinflussen. Dabei dienen die aus den verschiedenen Untersuchungstechniken gewonnenen Daten zur Charakterisierung der Halbleiterparameter (z.B. Diffusionslänge, Lebensdauer, Rekombinationsgeschwindigkeit...). Modelle ermöglichen die Quantifizierung der Halbleiterparameter aus den experimentellen Daten. Das zurückführen von Messdaten auf grundlegende Halbleiterparameter ermöglicht gute Vergleichsmöglichkeiten von unterschiedlich prozessierten Solarzellen und experimentellen Daten unterschiedlicher Untersuchungsmethoden.

Der Einfluss der Defekt erzeugten Rekombinationsaktivität und die Modellentwicklung zur Quantifizierung von Messergebnissen sind die Kernpunkte dieser Arbeit.

Kapitel 2

Zielstellung, Inhalt und Aufbau

Das Ziel der photovoltaischen Nutzung von Sonnenenergie ist eine möglichst effiziente Umwandlung von Licht in elektrische Energie in einer Solarzelle unter Berücksichtigung geringer Herstellungskosten. Die Wirtschaftlichkeit der Produktion bedingt Defekte in Solarzellen, welche die Effizienz einer Solarzelle negativ beeinflussen. Um die Eigenschaften von Defekten näher zu ermitteln, wurden experimentelle Untersuchungen an Block- und Dünnschichtmaterialien durchgeführt. Es konnten neue Erkenntnisse gewonnen und früheres Wissen verifiziert werden. Im Fokus der experimentellen Defektuntersuchungen standen:

- Si_3N_4 und SiC in mc-Silizium (**Kapitel 4**)

Es werden experimentelle Erkenntnisse zur Charakterisierung von Siliziumnitrid- (Si_3N_4) und Siliziumkarbid-Ausscheidungen (SiC) in multikristallinem Silizium vorgestellt. Es wird eine mögliche Ausscheidungsentstehung in der festen Siliziumphase diskutiert.

- Dünne Siliziumschichten (**Kapitel 5**)

Es werden experimentelle Ergebnisse von Dünnschichtsilizium der Firma CSG-Solar bezogen auf die EBIC-Technik (Kapitel 3.6) gezeigt.

- Germanium (**Kapitel 6**)

Die Untersuchungsmethoden EBIC, PL und CL (Kapitel 3.6) werden zur Defektcharakterisierung von Germanium als Modellmaterial für die Blockkristallisation von Silizium genutzt und mit Erkenntnissen aus der Siliziumdefektcharakterisierung verglichen.

- Rekombinationsaktivität und Verspannung an Korngrenzen (**Kapitel 7**)

Es werden Messungen zur Rekombinationsaktivität an Korngrenzen dargestellt und mit Verspannungen des Siliziumgitters an der Korngrenze korreliert.

Die Restriktionen der Quantifizierbarkeit ermittelter experimenteller Ergebnisse in der Defektcharakterisierung bestimmten maßgeblich den zweiten Teil der Arbeit.

Um experimentelle Ergebnisse besser interpretieren und vergleichen zu können wurden Modelle entwickelt, die quantifizierbare Rückschlüsse auf die Rekombinationseigenschaften der Defekte zulassen. Die Simulationen können auf die folgenden Defekt induzierten Phänomene angewendet werden:

- Getterzonen an Korngrenzen (**Kapitel 8**)

Kapitel 8 diskutiert Modelle, mit denen der Effekt der Getterzone an Korngrenzen simuliert werden kann. Das Modell kann zur Charakterisierung der Diffusionslänge und Lebensdauer der Ladungsträger in der Getterzone und im Korn sowie der Rekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze verwendet werden.

- FE-Simulation an Dünnschichtmaterial (**Kapitel 9**)

Schwerpunkt ist die Fragestellung nach der Quantifizierbarkeit der Diffusionslänge und dem Diffusionskoeffizienten der Minoritätsladungsträger mit der EBIC-Technik. Es werden stationäre und zeitabhängige EBIC-Simulationen an dünnen Schichten vorgestellt.

- 3D-Raumladungseffekte (**Kapitel 10**)

Es werden Modelle und Simulationen zu 1D- und 2D-Defekt erzeugten Raumladungszonen in Silizium vorgestellt. Der Einfluss auf den Kurzschlussstrom einer Solarzelle in Abhängigkeit von der Defektdichte bei Anregung mit Sonnenlicht wird simuliert.

Das Ziel aller vorgestellten Modelle und Simulationen ist eine einfache und schnelle Anwendbarkeit. Da die experimentellen Ergebnisse zumeist publiziert sind, wird ausführlich auf die Simulationen und entwickelten Modelle eingegangen. Ferner sind die Simulationen zur Beschreibung von Getterzonen in mc-Silizium und 3D-Raumladungseffekten die ersten Modelle, die eine quantitative Beschreibung der EBIC-Messungen an Getterzonen und 3D-Raumladungseffekten ermöglichen.

Der Einstieg in die Diskussionen der experimentellen Ergebnisse und Simulationen bildet das Grundlagenkapitel (Kapitel 3), in welchem eine Auswahl wichtiger physikalischer und mathematischer Grundlagen dargestellt wird.

Kapitel 3

Grundlagen

Ziel des Kapitels ist es, dem Leser ein Grundverständnis für die physikalisch relevanten Phänomene, Kristallisationsverfahren, verwendeten Näherungen, Einführung in die verwendeten Messtechniken, Auswertprozeduren und Berechnungsmethoden zu geben. Dazu ist das Wissen über Halbleiter und deren Eigenschaften von Bedeutung, wobei nur auf ausgewählte Effekte eingegangen werden kann. Für eine umfassendere Beschreibung ist beispielsweise [6] empfehlenswert. Die Ausführungen zu den genutzten Untersuchungsmethoden erfolgen nach Relevanz.

3.1 Halbleiterphysikalische Grundlagen

3.1.1 Arten von Ladungsträgern

Jeder Halbleiter besitzt zwei unterschiedliche Ladungsträgerarten, die häufig als Löcher p bzw. Defektelektronen und Elektronen n in der Literatur bezeichnet werden. Die jeweiligen Ladungsträgerdichten können im thermischen Gleichgewichtszustand mit dem Massenwirkungsgesetz (Gln. 3-1) beschrieben werden. Dabei bezeichnet $n_i(E_{\text{Gap}}, T)$ die intrinsische Ladungsträgerdichte, n_0 die Elektronendichte und p_0 die Dichte der Löcher im thermischen Gleichgewicht. Die intrinsische Ladungsträgerdichte ist ein Material spezifischer Parameter, der von der Temperatur T und der Bandlücke E_{Gap} abhängt. Sie beträgt $1,02 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ für Silizium bei Raumtemperatur.

$$n_i^2(E_g, T) = n_0 \cdot p_0 \quad \text{Gln. 3-1}$$

Durch das gezielte Einbringen von Fremdstoffatome im Rahmen einer Dotierung kann eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu einer Ladungsträgerart (n oder p) erfolgen. Bei der Dotierung bleibt das Produkt aus n_0 und p_0 erhalten ($n_i^2 = \text{konstant}$). Die vorherrschende Ladungsträgersorte wird als Majoritätsladungsträger bezeichnet. Dem gegenüber stehen die in geringerer Konzentration vorhandenen Minoritätsladungsträger.

Die Generation der Ladungsträger (Δn , Δp), auch Überschussladungsträger genannt, verändert die existierenden Elektronen- bzw. Löcherdichten. Diese ergeben sich infolgedessen aus der Summe der Überschuss- und Gleichgewichtsdichten (Gln. 3-2).

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta p \end{aligned} \quad \text{Gln. 3-2}$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden erzeugen Elektron-Loch-Paare ($\Delta n = \Delta p$) unter der Bedingung, dass die Anregungsenergie größer als die Energie der Bandlücke (E_{Gap}) ist. Man unterscheidet zwischen der Niederinjektion und Hochinjektion. Im Fall der Niederinjektion sind die generierten Ladungsträgerdichten im Vergleich zur Majoritätsladungsträgerdichte gering. Die Änderung der Majoritätsladungsträgerdichte kann demnach vernachlässigt werden, wo hingegen die Änderung der Minoritätsladungsträgerdichte von den generierten Überschussladungsträgern bestimmt wird. Dieses ist am Beispiel von p-Silizium ($p_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) bei Raumtemperatur und einer Überschussladungsträgerdichte von $\Delta n = \Delta p = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ in Gln. 3-3 dargestellt.

$$\begin{aligned} n_i^2 &= n_0 \cdot p_0 \Rightarrow p_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ und } n_0 = 10^5 \text{ cm}^{-3} \\ p &= p_0 + \Delta p = 10^{15} \text{ cm}^{-3} + 10^{13} \text{ cm}^{-3} \approx p_0 \\ n &= n_0 + \Delta n = 10^5 \text{ cm}^{-3} + 10^{13} \text{ cm}^{-3} \approx \Delta n \end{aligned} \quad \text{Gln. 3-3}$$

Die generierten Minoritäten Δn sind im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration der Minoritätsladungsträger n_0 der dominierende Faktor ($n \approx \Delta n$). In den folgenden Kapiteln wird der Fokus auf die Eigenschaften der Minoritätsladungsträger gerichtet. Zweckdienlich erfolgt die alleinige Berücksichtigung der generierten Überschussminoritätsladungsträger.

Die Generation der Überschussladungsträger verschiebt den Halbleiter aus dem Gleichgewichtszustand ($n_i^2 < n \cdot p$). Das Anstreben des Gleichgewichtszustandes im Material wird durch die Rekombination der Ladungsträger bewerkstelligt (Kapitel 3.4).

3.1.2 Transport von Ladungsträgern

Werden in einem Halbleiter Überschussladungsträger generiert, so bewegen sich diese von ihrem Generationsort ausgehend in das umgebende Material. Die Ursache der Bewegung ist der Konzentrationsunterschied zwischen Generationsgebiet und Umgebungsvolumen. Das Transportphänomen wird als Diffusion bezeichnet. Der Diffusionsstrom J_{Diff} ist vom Konzentrationsgradienten $\vec{\nabla}K(r, t)$ und dem Diffusionskoeffizienten D abhängig und wird mit Gln. 3-4 berechnet. Die Konzentration selbst spielt demnach keine Rolle, sondern die lokalen Unterschiede in der Konzentration. Im Allgemeinen ist D ein Tensor zweiter Stufe. In dieser Arbeit wird D als isotrop angenommen und vereinfacht sich somit zu einem Skalar. Das Phänomen der Diffusion kann nicht nur ursächlich für den Transport von Ladungsträgern, sondern auch für die Bewegung von Atomen (Kapitel 8), sein.

$$J_{\text{Diff}}(r, t) = -D \cdot \vec{\nabla}K(r, t) \quad \text{Gln. 3-4}$$

Der Transport von Überschussladungsträgern wird nicht nur durch Konzentrationsgradienten bestimmt, sondern kann auch durch elektrische oder magnetische Felder beeinflusst werden. Die Ursache ist die vorhandene Ladung der Ladungsträger. In Halbleitern kommt es beispielsweise zur Ausbildung von Raumladungseffekten, welche ein elektrisches Feld beinhalten. Der sich ergebende Strom wird als Driftstrom J_{Drift} bezeichnet. Der Driftstrom (Gln. 3-5) ergibt sich aus der Beweglichkeit μ der driftenden Spezies, deren Ladung q , deren Konzentration K und dem Gradienten des elektrischen Potentials $\vec{\nabla}\varphi_{\text{el}}(r, t)$.

$$J_{\text{Drift}}(r, t) = -q \cdot K(r, t) \cdot \mu \cdot \vec{\nabla}\varphi_{\text{el}}(r, t) \quad \text{Gln. 3-5}$$

Der Gesamtstrom stellt die Summe über die partiellen Drift- und Diffusionsströme dar und ist für die Ladungsträgerkonzentrationen der Elektronen n und Löcher p in Gln. 3-6 dargestellt.

$$J_n(r, t) = -q \cdot n \cdot \mu_n \cdot \vec{\nabla} \varphi_{el}(r, t) + q \cdot D_n \cdot \vec{\nabla} n(r, t) \quad \text{Gln. 3-6}$$

$$J_p(r, t) = -q \cdot p \cdot \mu_p \cdot \vec{\nabla} \varphi_{el}(r, t) - q \cdot D_p \cdot \vec{\nabla} p(r, t)$$

Die Verknüpfung zwischen der zeitabhängigen Konzentration und der Ortsabhängigkeit des Flusses J wird durch die Kontinuitätsgleichung (Gln. 3-7) beschrieben. Gln. 3-7 ist auf den Fall von Elektronen bezogen.

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n(r, t) \quad \text{Gln. 3-7}$$

Die Verknüpfung von Kontinuitätsgleichung (Gln. 3-7) mit Gln. 3-6 und unter Vernachlässigung des Feldeinflusses (Kapitel 3.6.2) wird als Diffusionsgleichung (Gln. 3-8) bezeichnet. Δ_L stellt den Laplace-Operator ($\Delta_L = \text{div grad}$) dar. Die vollständige Diffusionsgleichung wird in Gln. 3-9 um den Generationsterm G (Kapitel 3.6.1) und den Rekombinationsterm R (Kapitel 3.4) erweitert und findet in dieser Formulierung in den Simulationen Anwendung.

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = D_n \cdot \Delta_L n(r, t) \quad \text{Gln. 3-8}$$

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} - D_n \cdot \Delta_L n(r, t) = G(r, t) - R(r, t) \quad \text{Gln. 3-9}$$

In einem dotierten Halbleiter kann davon ausgegangen werden, dass den generierten Minoritätsüberschussladungsträgern im Niederinjektionsregime immer eine ausreichende Anzahl von Majoritätsladungsträgern zur Rekombination zur Verfügung stehen. Ferner ist die Konzentrationsänderung der Majoritäten bei Niederinjektion marginal (Gln. 3-3), während es zu einer signifikanten Änderung der lokalen Minoritätsladungsträgerkonzentrationen kommt. Eine Beschreibung der Rekombinations- und Diffusionseigenschaften ist daher nur für die Minoritätsladungsträger notwendig.

3.1.3 Diffusionskoeffizient

Die Generation eines freien Elektron-Loch-Paares führt im Ortsraum zu frei beweglichen Ladungsträgern. Erfolgt die Bewegung der Ladungsträger auf Grundlage eines Konzentrationsunterschiedes (Diffusion), so hängt die Geschwindigkeit der Ladungsträgerdiffusion vom Diffusionskoeffizienten D ab. Gln. 3-10 verknüpft D mit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ und wird als Einstein-Smoluchowski-Gleichung bezeichnet.

$$D = k_B \cdot T \cdot \mu \quad \text{Gln. 3-10}$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger hängt von der Anzahl der ionisierten Dotierstoffe, der Ladungsträgerart, ob die jeweilige Ladungsträgerart als Minoritäts- oder Majoritätsladungsträger vorliegt, der elektrischen Feldstärke und der Temperatur ab. In Kapitel 9.6 werden Simulationen zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von Ladungsträgern in dünnen Siliziumschichten vorgestellt. Die vorgestellten Techniken beziehen sich auf die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten der Minoritätsladungsträger [7], da die Dotierstoffkonzentration in Siliziumschichten in der Regel nicht größer als 10^{16} cm^{-3} ist. Die Beweglichkeit hängt von der Minoritätsladungsträgerdichte ab. Bei steigender Überschussladungsträgerdichte nimmt μ und D ab. Ursache ist, dass die Wahrscheinlichkeit des Stoßprozesses der Ladungsträger untereinander zunimmt [8]. Die in Kapitel 9.6 präsentierten Methoden zur Charakterisierung des Diffusionskoeffizienten der Minoritätsladungsträger können demnach in der Anwendung eine Abhängigkeit von der Generationsrate aufweisen.

3.2 Kristallisationsverfahren

Die Herstellungsverfahren von Solarzellen können in zwei Gruppen, der Block- und der Schichtherstellung, unterteilt werden. Vorteile der Schichttechnologie liegen in einem geringen Material- und Energieaufwand. Die untersuchten Siliziumproben wurden mittels Blockgussverfahren und Festphasenkristallisation (Schichttechnologie) hergestellt. Defektuntersuchungen an Germanium stellen den Schwerpunkt von Kapitel 6 dar. Germanium wurde mittels der VGF-Methode (Vertical Gradient Freeze) kristallisiert.

Das Blockgussverfahren [9] dient zur Herstellung von multikristallinem Silizium. Dabei wird Silizium mittels Induktionsheizung in einem Tiegel geschmolzen und anschließend zur Kristallisation in die Kokille gegossen. Der kristallisierte Siliziumblock, auch Ingot genannt, zeichnet sich durch eine multikristalline Struktur aus. Die Siliziumnitridbeschichtung der Kokille trägt zur Bildung von Siliziumnitridausscheidungen (Kapitel 4) im Ingot bei. Der Kohlenstoff aus der Ofenumgebung fördert die Bildung von Siliziumkarbidausscheidungen (Kapitel 4). Ferner treten auch metallische Verunreinigungen [10] und Sauerstoff [11], [12] bezogene Defekte auf, welche zu einer Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer beitragen.

Das Prinzip der VGF-Kristallisation (Vertical Gradient Freeze) [13] beinhaltet das Schmelzen des polykristallinen Ausgangsmaterials. Nach dem Schmelzen erzeugen die seitlich um den Tiegel angeordneten Widerstandsheizer ein Temperaturfeld, welches eine vertikale Kristallisationsrichtung erzeugt.

Kapitel 5 beinhaltet Defektuntersuchungen an festphasenkristallisierten Siliziumschichten der Firma CSG-solar. Dabei wird mittels PECVD-Verfahren (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) [14] amorphes Silizium auf Glas abgeschieden. Durch anschließende Festphasenkristallisation entsteht eine polykristalline Siliziumschicht. Details zur Herstellung und zum Probenaufbau sind in [15] und [16] dargestellt.

3.3 Kristalldefekte

Die zuvor beschriebenen Kristallisationsverfahren erzeugen Defekte im Siliziumkristall. Defekte verändern die regelmäßige Gitterstruktur des Kristalls und können zu Verspannungen des Siliziumgitters führen. Man kann Defekte abhängig von ihrer räumlichen Struktur wie folgt einteilen [17]:

- Nulldimensionale Defekte sind Punktdefekte. Punktdefekte können in intrinsische und extrinsische Punktdefekte unterteilt werden. Zu den intrinsischen Punktdefekten zählen Leerstellen und Zwischengitteratome (Siliziumatome auf Zwischengitterplätzen). Leerstellen und Zwischengitteratome verschieben die benachbarten Atome und beeinflussen die Diffusion von extrinsischen Punktdefekten. Unter extrinsischen Punktdefekten versteht man Fremdatome auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen.

- Zu eindimensionalen Defekten, auch Liniendefekte genannt, zählen Versetzungen. Man unterscheidet zwischen der Stufen- und Schraubenversetzung. Versetzungen entstehen aufgrund lokaler Verspannungen des Siliziumgitters. Verspannungen des Siliziumgitters um Versetzungen führen zur Anlagerung von extrinsischen Punktdefekten. Es können außerdem nicht freie Bindungen im Versetzungskern existieren.
- Zweidimensionale Defekte werden als Flächendefekte bezeichnet. Dazu zählen Stapelfehler, Korngrenzen und Phasengrenzflächen (Oberfläche) eines Kristalls. Als Korngrenze wird der Bereich zwischen zwei unterschiedlich orientierten Kristallgittern mit gleicher Kristallstruktur bezeichnet. An Phasengrenzflächen treffen unterschiedlich kristalline oder nichtkristalline Bereiche aufeinander. Als Stapelfehler werden Veränderungen in der periodischen Anordnung von Atomlagen bezeichnet.
- Dreidimensionale Defekte sind Volumenfehler wie Ausscheidungen (Präzipitate) oder Poren. Volumenfehler können zur Verzerrung der umgebenden Kristallstruktur führen.

Defekte verändern die räumliche Symmetrie des Gitters und können somit auch die elektronische Struktur des Kristalls beeinflussen. Dieses führt abhängig von der Art des Defektes zur Rekombination von Ladungsträgern. Die Rekombinationseigenschaften der Defekte sind von zentraler Bedeutung, da sie die Effizienz einer Solarzelle verringern können.

3.4 Rekombination von Ladungsträgern

Bei der Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch (Defektelektron) aus dem Valenzband werden Photonen oder Phononen emittiert bzw. die Energie auf einen weiteren Ladungsträger übertragen (Auger-Rekombination). Bei Aussendung eines Photons spricht man von strahlender Rekombination. Die nichtstrahlende Rekombination bezieht sich auf die Aussendung von Phononen. Eine Ursache der nichtstrahlenden Rekombination sind Kristalldefekte.

$$L^2 = D \cdot \tau \quad \text{Gln. 3-11}$$

Die mittlere Zeit die ein Ladungsträger zwischen Generation und Rekombination existiert, wird als Lebensdauer τ bezeichnet. Der mittlere Diffusionsweg, den ein Ladungsträger in der Zeit τ zurücklegt, wird als Diffusionslänge L bezeichnet. Gln. 3-11 stellt den Zusammenhang zwischen L und τ mit dem Diffusionskoeffizienten D der Ladungsträger dar.

3.4.1 Strahlende Rekombination

Der Mechanismus der strahlenden Rekombination emittiert ein Photon dessen Energie mindestens der Bandlücke entspricht. Die Rekombinationsrate R_{BB} , die Rate mit der sich die überschüssige Ladungsträgerdichte verringert, wird vereinfacht unter den Bedingungen der Niederinjektion und $\Delta n = \Delta p$ in Gln. 3-12 (monomolekulare Ratengleichung) dargestellt.

$$R_{BB} \sim \Delta n \quad \text{Gln. 3-12}$$

Die strahlende Rekombination ist abhängig von der Lage des Leitungs- und Valenzbandes im Impuls- bzw. k -Raum. Diese Lagebeziehung führt zur Klassifizierung von direkten und indirekten Halbleitermaterialien. In direkten Halbleitern (z.B. Galliumarsenid) befinden sich das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes bei gleichem k -Wert. Der direkte Übergang zwischen den Bändern ist möglich. Befindet sich das Minimum des Leitungsbandes nicht bei demselben k -Vektor wie das Maximum des Valenzbandes, spricht man von einem indirekten Halbleiter (z.B. Silizium).

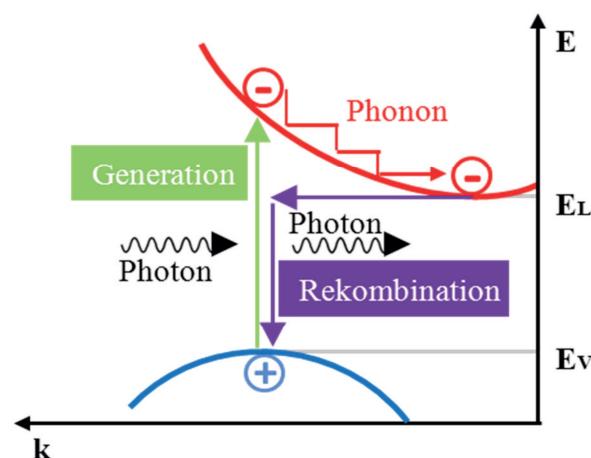


Abb. 3.1: Mechanismus der Generation von Elektron-Loch-Paaren (Photonenabsorption mit $E_{\text{Photon}} > E_{\text{Gap}} = E_L - E_V$) und strahlender Rekombination in einem indirekten Halbleiter

Bei der Bildung eines Elektron-Loch-Paares durch Photonenabsorption ($E_{\text{Photon}} > E_{\text{Gap}}$) wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband transferiert (Generation) und relaxiert anschließend durch Thermalisierung (Phononenwechselwirkung) zum Minimum des Leitungsbandes (Abb. 3.1). Die Rekombination zwischen dem zurückbleibendem Loch und dem relaxierten Elektron erfordert nach den Erhaltungssätzen der Energie und des Impulses die gleichzeitige Emission eines Photons und eines Phonons.

3.4.2 Nichtstrahlende Rekombination

Die nichtstrahlende Rekombination geschieht unter Mitwirkung von Phononen (Gitterschwingungen) und führt somit zu einer Erwärmung des Materials. Es werden keine Photonen emittiert.

Shockley-Read-Hall-Rekombination

Die strahlende Rekombination spielt aufgrund ihres Phonon-Photon-Mechanismus in indirekten Halbleitern eine häufig untergeordnete Rolle. Der dominante Rekombinationsmechanismus ist meist die Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH). Die SRH-Rekombination ist ein sogenannter “trap-assisted“ Rekombinationsprozess. Er beinhaltet die Rekombination von freien Elektronen und Löchern über Energiezustände in der Bandlücke (auch: Rekombinationszentren, Fangstellen, engl.: traps) des Halbleiters. 1952 wurde erstmalig dieser Rekombinations- bzw. Generationsprozess von Shockley, Read und Hall eingeführt und untersucht [18], [19]. Die SRH-Rekombination ist ein sequenzieller Prozess, bei dem ein freies Elektron aus dem Leitungsband, unter Aussendung eines Phonons, in das Energieniveau einer Einfangstelle (Trap) springt. Ausgehend vom Trapniveau rekombiniert das Elektron mit einem Loch aus dem Valenzband unter Aussendung eines weiteren Phonons. Die Rekombinationsrate hängt insbesondere von der energetischen Lage des Einfangenergieniveaus ab. Eine in der Bandlücke mittige Positionierung ermöglicht eine hohe Rekombinationsrate. Rekombinationszentren können von Fremdstoffen und Kristallbaufehlern (Versetzungen, Korngrenzen...) hervorgerufen werden. Die SRH-Ratengleichung wird durch Gln. 3-13 definiert.

$$R_{\text{SRH}} = \frac{n \cdot p - n_i^2}{(n + n_1) \cdot (\sigma_p \cdot v_{p,\text{th}} \cdot N_T)^{-1} + (p + p_1) \cdot (\sigma_n \cdot v_{n,\text{th}} \cdot N_T)^{-1}} \quad \text{Gln. 3-13}$$

Die Variablen n und p stehen für die Konzentration der Elektronen und Löcher sowie n_i für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration. N_T symbolisiert die Trapdichte und $\sigma_{n,p}$ den Einfangquerschnitt für Elektronen (n) oder Löcher (p), sowie v_{th} die thermische Geschwindigkeit für die jeweilige Ladungsträgerart. Es ist erkennbar, dass eine Zunahme der Trapdichte bzw. eine Vergrößerung der Defektdichte zu einer Vergrößerung der SRH-Rekombinationsrate führt. Die Konzentrationen n_1 und n_2 werden mittels Gln. 3-14 berechnet. Sie geben die Konzentrationen von Elektronen und Löchern an, wenn das Fermi-Energieniveau E_F mit dem Energieniveau E_T des Rekombinationszentrums zusammenfällt (N_L, N_V = effektive Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband; k_B = Boltzmann-Konstante; T = Temperatur).

$$n_1 = N_L \cdot e^{\frac{E_T - E_L}{k_B \cdot T}}, p_1 = N_V \cdot e^{\frac{E_V - E_T}{k_B \cdot T}} \quad \text{Gln. 3-14}$$

In den präsentierten Modellen und Simulationen (Kapitel 8, Kapitel 9, Kapitel 10) kann unter der Annahme eines p-leitenden Halbleiters und unter Niederinjektionsbedingungen Gln. 3-13 zu Gln. 3-15 für die SRH-Rekombinationsrate vereinfacht werden. Gln. 3-15 hängt von der Überschussladungsträgerdichte der Minoritätsladungsträger Δn und der mittleren Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_n (Gln. 3-16) ab.

$$R_{\text{SRH}} = \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad \text{Gln. 3-15}$$

$$\begin{aligned} \tau_n &= \frac{\Delta n + n_1}{p_0 \cdot (\sigma_p \cdot v_{p,\text{th}} \cdot N_T)} + \frac{p_0 + p_1}{p_0 \cdot (\sigma_n \cdot v_{n,\text{th}} \cdot N_T)} \\ &\approx \frac{p_0 + p_1}{p_0 \cdot (\sigma_n \cdot v_{n,\text{th}} \cdot N_T)}, \quad \text{für } \Delta n \ll p_0 \end{aligned} \quad \text{Gln. 3-16}$$

Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger kann als nahezu unabhängig von der Überschussladungsträgerkonzentration der Minoritäten betrachtet werden, da $\Delta n \ll p_0$. Die Lebensdauer der Minoritäten hängt implizit von der energetischen Lage der Trapzustände (Einfangquerschnitt) und der Trapdichte ab. Eine Vergrößerung der Defektdichte führt zu einer Verringerung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer. Abb. 5.3 stellt graphisch den Zusammenhang zwischen Shockley-Read-Hall-Lebensdauer (τ_{SRH}) und der energetischen Lage des Trap-Niveaus E_T in Abhängigkeit von der Temperatur dar.

Gln. 3-15 wird zur Berücksichtigung der Rekombinationseigenschaften des Halbleiters in der für die Simulation verwendeten Diffusionsgleichung (Gln. 3-9) verwendet.

Auger-Rekombination

Die Auger-Rekombination ist ein Dreikörperprozess, der bei hohen Ladungsträgerdichten ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) an Bedeutung gewinnt. In dieser Arbeit spielt er insofern eine Rolle, dass gezeigt wird, dass in dünnen Siliziumschichten die Ladungsträgerdichten nicht ausreichen, um einen wesentlichen Einfluss der Auger-Rekombination hervorzurufen (Kapitel 9.2).

Der Prozess beinhaltet im ersten Schritt die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares. Die dabei frei werdende Energie wird direkt auf ein weiteres Elektron oder Loch transferiert. Dieser angeregte Ladungsträger relaxiert anschließend unter Emission von Phononen in seinen energetisch stabilen Grundzustand. Der direkte Energietransfer auf ein Elektron oder Loch geschieht hauptsächlich bei einer ausreichend großen Ladungsträgerdichte.

Oberflächenrekombination

Die freie Oberfläche eines Halbleiters besitzt spezielle elektronische Eigenschaften, da die Kristallsymmetrie, ähnlich wie bei Kristallbaufehlern, gestört ist. Die Kristallsymmetrie und die damit verbundene nahezu unendlich fortsetzbare Periodizität des Gitters ist eine Grundvoraussetzung zur Ausbildung von Energiebändern. An Oberflächen ist somit nicht nur eine Symmetriebrechung vorhanden, sondern die Symmetrie endet an der Oberfläche. Das Fehlen der Nachbaratome bedeutet die Nichtexistenz von Bindungspartner für die sich an der Oberfläche befindenden Atome und führt somit zu veränderten Bindungsverhältnissen und veränderten Elektronenverteilungen in den Orbitalen. Es bilden sich “dangling bonds“ heraus, wel-

che Rekombinationszentren in der Bandlücke für Ladungsträger darstellen. Um diesen energetisch instabilen Zustand zu optimieren, findet eine Rekonstruktion der Oberfläche durch Anpassung der Bindungswinkel und Bindungslängen statt. Es kommt zur Ausbildung von Oberflächenzuständen, welche Energieniveaus in der Bandlücke des Halbleiters erzeugen können.

Ein weiteres Phänomen ist die Anlagerung von Fremdatomen an der Oberfläche. Auch diese können Trapzustände in der Bandlücke erzeugen.

Die Oberfläche zeichnet sich durch den zusätzlichen Effekt der Oberflächenladungen aus. Lokalisierte Ladungen an der Oberfläche führen zu einer Bandverbiegung im Oberflächen nahen Bereich.

$$D \cdot \frac{\partial \Delta n(r, t)}{\partial r_{\text{Oberfläche}}} = S \cdot \Delta n(r_{\text{Oberfläche}}, t) \quad \text{Gln. 3-17}$$

Die Rekombinationseigenschaften einer Oberfläche werden mithilfe einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S , in welcher die drei zuvor genannten Phänomene zusammengefasst sind, beschrieben. Die mathematische Formulierung erfolgt durch eine Neumann-Randbedingung (Gln. 3-17). S ist demzufolge von der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(r_{\text{Oberfläche}}, t)$ an der Oberfläche und dem Gradienten von $\Delta n(r, t)$ an der Oberfläche, sowie dem Diffusionskoeffizienten D der Ladungsträger abhängig. Die Dimension der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S ist die einer Geschwindigkeit (cm/s).

3.4.3 Effektive Größen der Rekombination

Die gesamte oder effektive Rekombinationsrate im Material setzt sich aus der Summe der Volumenrekombinationsrate R_V ($R_V = R_{BB} + R_{SRH} + R_{Auger}$) und der Oberflächenrekombination $R_{\text{Oberfläche}}$ zusammen (Gln. 3-18).

$$R_{\text{eff}} = R_{BB} + R_{SRH} + R_{Auger} + R_{\text{Oberfläche}} = \sum_i R_i \quad \text{Gln. 3-18}$$

Gln. 3-19 stellt die Berechnung der effektiven Lebensdauer dar.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{BB}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Oberfläche}}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad \text{Gln. 3-19}$$

In dieser Arbeit werden aufgrund des Niederanregungsfalles und der Eigenschaft, dass Silizium ein indirekter Halbleiter ist, der Rekombinationsprozess an der Oberfläche und die SRH-Rekombination berücksichtigt.

3.5 Raumladungszonen

Nicht nur die EBIC-Technik (Kapitel 3.6.2), sondern auch die Funktion einer Solarzelle, benötigt die Trennung bzw. Ladungssammlung der jeweiligen Ladungsträgerart am dafür vorgesehenen Kontakt durch die Ausbildung einer Raumladungszone. Dieses wird durch Schottky-Kontakte oder pn-Übergänge realisiert. In Kapitel 10 wird der Einfluss von dreidimensionalen Raumladungszonen simuliert. Die elektrischen Eigenschaften einer Raumladungszone, auch Verarmungszone oder Sperrschicht genannt, werden durch die Nichtexistenz von freien Ladungsträgern im besagten Gebiet bestimmt.

An einem pn-Übergang entsteht durch den Konzentrationsunterschied zwischen den frei beweglichen Ladungsträgerarten ein Diffusionsstrom. Die Diffusion und anschließende Rekombination der frei beweglichen Elektronen und Löcher führt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes in der Raumladungszone durch die Nichtexistenz der Ladungsneutralität. Das elektrische Feld wirkt auf die frei beweglichen Ladungsträger und führt zu einem Driftstrom. Der Driftstrom ist dem Diffusionsstrom entgegengesetzt gerichtet. Sind Drift- und Diffusionsstrom betragsmäßig gleich, spricht man vom Gleichgewichtszustand. Die Größe der Raumladungszone wird von der ortsfesten und ionisierten Dotierstoffkonzentration definiert. Abb. 3.2 stellt schematisch die Drift- und Diffusionsprozesse an einem pn-Übergang dar.

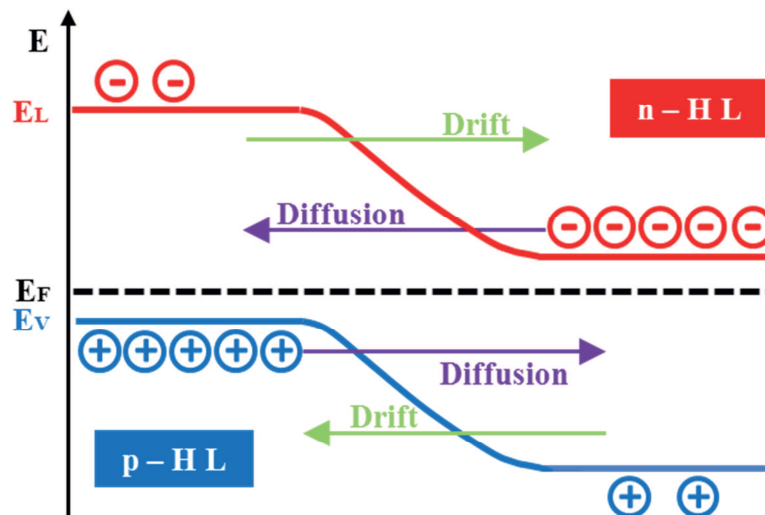


Abb. 3.2: Banddiagramm an einem pn-Übergang mit Drift- und Diffusionsprozessen der Elektronen und Löcher

Der Schottky-Kontakt ist ein Metall-Halbleiter-Übergang, bei dem sich eine Raumladungszone im Halbleiter ausbildet. Dabei entscheiden im Wesentlichen die Dotierung des Halbleiters und die Austrittsarbeit des Metalls über einen Dioden- oder ohmschen Charakter des Kontaktes. Minoritäten erfahren vom elektrischen Feld der Raumladungszone eine Beschleunigung zum Metall und werden so von den Majoritätsladungsträgern des Halbleiters getrennt.

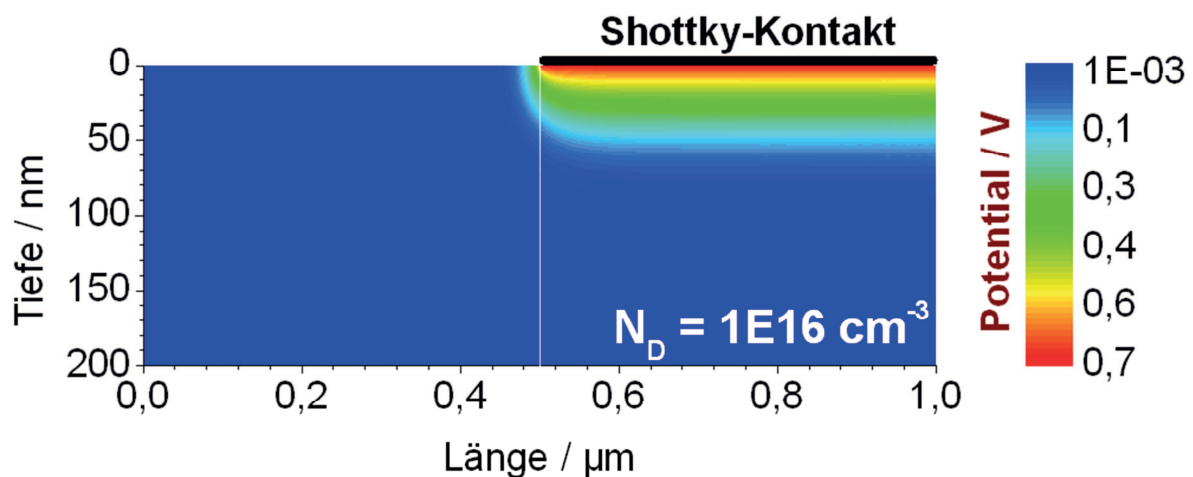


Abb. 3.3: Potentialverteilung an einem partiell auf der Probenoberseite aufgetragenen Schottky-Kontakt; ($N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $n_i = 1,02 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; $V_{\text{Kontaktpotential}} = 0,7 \text{ V}$; $T = RT$)

Die sich in einer Siliziumprobe ergebende Potentialverteilung ist in Abb. 3.3 für eine Dotierstoffkonzentration $N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dargestellt. Die Berechnung erfolgte mithilfe der Poisson-Gleichung der Elektrostatik [20] und [21]. Die geringe Tiefenausdehnung der Raumladungszone von ca. 50 nm führt in den Simulationen (Kapitel 8, Kapitel 9, Kapitel 10) zur Vernachlässigung der Schottky-Kontakt erzeugten Raumladungszonentiefe.

Raumladungszonen können auch an geladenen Defekten, die sich im Volumenmaterial befinden, entstehen. Die sich daraus ergebenden Eigenschaften werden in Kapitel 10 diskutiert. Als Beispiel soll ein Abriss über die Entstehung der Raumladungszone an einer Versetzung erfolgen (Abb. 3.4).

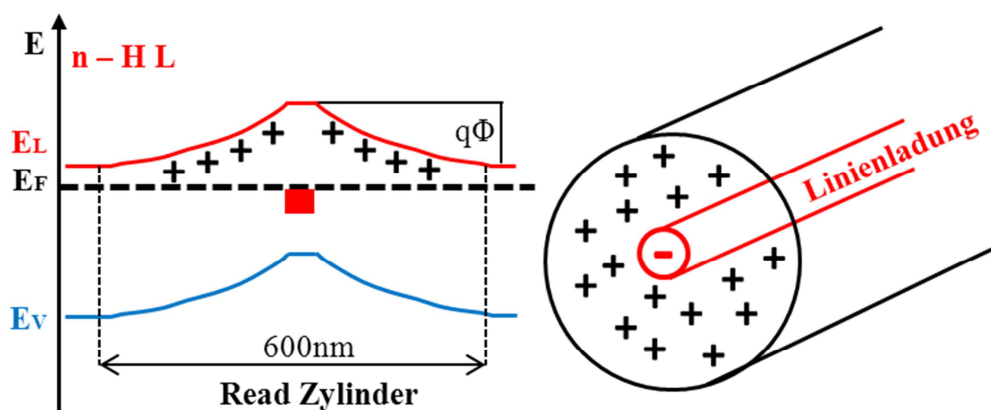


Abb. 3.4: links: Banddiagramm an einer Versetzung mit Bandverbiegung $q\Phi$; rechts: zylinderförmige Raumladungszone (Read-Zylinder)

Versetzungen sind Störungen des Kristallgitters. Versetzungen erzeugen Trappzustände in der Bandlücke. Die tiefen Trappniveaus werden von Irregularitäten an der Versetzung selbst oder von extrinsischen Einflüssen, d.h. von angelagerten Verunreinigungen, hervorgerufen [22]. Diese Defektzustände können mit Majoritätsladungsträgern besetzt sein. Die Folge ist eine Ladungslokalisierung entlang der Versetzungslinie und somit die Bildung einer Linienladung Γ . Die globale Ladungsneutralität wird durch die Ausbildung einer zylinderförmigen Raumladungszone (Read-Zylinder) um den Versetzungskern gewährleistet. Im Read-Zylinder mit Radius R bleiben die ortsfesten und ionisierten Dotieratome zurück. Das elektrische Feld in der Raumladungszone wirkt attraktiv auf Minoritätsladungsträger und repulsiv auf Majoritäten. Die elektrische Feldstärke E liegt im Bereich von 10^4 V/cm [23]. Mit einer Potentialdiffe-

renz $\Phi = 0,3 \text{ V}$ [23], ergibt sich der Radius des Read-Zylinders zu 300 nm ($E = \Phi/R$). Die räumliche Ausdehnung der Defekt induzierten Raumladungszone (300 nm) wird in Kapitel 10 zur Festlegung der Raumladungszonengröße verwendet.

3.6 Elektronensonden

Die Fähigkeit einen Elektronenstrahl zu fokussieren und die räumlich begrenzte Tiefenausdehnung des Anregungsvolumens verleiht Elektronenstrahl gestützten Untersuchungsmethoden ein gutes räumliches Auflösungsvermögen. Nachteilig ist die Notwendigkeit eines Ultrahochvakuums aufgrund der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit den Luftbestandteilen. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Luft unter Normaldruck beträgt 520 nm [24]. Eine Anwendung im industriellen Großmaßstab zur Defektcharakterisierung während des Solarzellenprozesses ist demnach schlecht möglich.

Die folgenden Abschnitte gehen auf die Funktionsweise der verwendeten Elektronenstrahl gestützten Untersuchungstechniken wie z.B. die EBIC- oder Kathodolumineszenz-Methode, zumeist bezogen auf Silizium, ein. Kapitel 6 zeigt die Anwendung der zuvor genannten Charakterisierungstechniken an Germaniumproben [25].

Ferner wird für die Simulationen eine analytische Beschreibung des Elektronenstrahl induzierten Generationsvolumens vorgelegt.

3.6.1 Anregungsvolumen

Trifft ein Elektronenstrahl auf eine Oberfläche treten verschiedene Phänomene auf. Beispielsweise können elastisch rückgestreute Elektronen zur Charakterisierung der chemischen Oberflächennatur (Materialkontrastbild) genutzt werden. Die unelastische Streuung führt unter anderem zur Entstehung von Sekundärelektronen, Elektron-Loch-Paaren (e-h-Paaren) und Licht. In Silizium können ca. 90 Prozent der Energie des Primärelektronenstrahls zur Erzeugung von e-h-Paaren genutzt werden [26]. Die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares benötigt in Silizium $e_i = 3,6 \text{ eV}$ [27]. Die erzeugten e-h-Paare können durch die in Kapitel 3.4 dargestellten Mechanismen rekombinieren.

Der verwendete analytische Ausdruck zur Beschreibung des e-h-Anregungsvolumens besteht aus einem Produktansatz (Gln. 3-20). In diesem wird die lokale und zeitliche Beschreibung durch einen Ratenfaktor G_0 , einer lateralen Verteilungsfunktion $LV(x,y)$, einer Tiefendosisfunktion $T(z)$ und einer zeitlichen Faltungsfunktion $f(t)$ modelliert.

$$G(x, y, z, t) = G_0 \cdot T(z) \cdot LV(x, y) \cdot f(t) \quad \text{Gln. 3-20}$$

G_0 (Gln. 3-21) beschreibt die e-h-Generationsrate im gesamten Anregungsvolumen. Diese hängt unter anderem vom Strahlstrom I_B , der Strahlenergie E_B in kV und der Elementarladung q ab.

$$G_0 = \frac{I_B \cdot 0,9}{q \cdot e_i [\text{eV}]} \cdot E_B [\text{kV}] \quad \text{Gln. 3-21}$$

Die Tiefenverteilung $T(z)$ der Ladungsträgerpaare wird mit der empirischen Gleichung nach Everhart und Hoff [28] beschrieben (Gln. 3-22). R_e symbolisiert die Eindringtiefe des Elektronenstrahls (Gln. 3-23). Diese hängt, abgesehen von einem Vorfaktor, insbesondere von der Dichte des Materials ρ ($\rho_{Si} = 2,33 \text{ g/cm}^3$) und der Strahlenergie bzw. Beschleunigungsspannung ab und ist im Bereich der Ordnungszahlen von 10 bis 15 gültig.

$$T(z) = 0,6 + 6,21 \cdot \left(\frac{z}{R_e}\right) - 12,4 \cdot \left(\frac{z}{R_e}\right)^2 + 5,69 \cdot \left(\frac{z}{R_e}\right)^3 \quad \text{Gln. 3-22}$$

$$\text{mit } 0 \leq \left(\frac{z}{R_e}\right) \leq 1,1$$

$$R_e [\text{m}] = \frac{3,98 \cdot 10^{-8}}{\rho [\text{g/cm}^3]} \cdot E_B^{1,75} [\text{kV}] \quad \text{Gln. 3-23}$$

$$\text{mit } 5 \leq E_B \leq 25 \text{ kV}$$

Die laterale Ladungsträgerverteilung $LV(x,y)$ wird mit einer radialsymmetrischen Gaußverteilung (Gln. 3-24) nach [29] modelliert. Die Parameter x_0 und y_0 markieren den Einstrahlort des Elektronenstrahls.

$$LV(x,y) = \frac{0,5}{\pi \cdot R_e \cdot \sigma^2} \cdot e^{\frac{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}{-2 \cdot \sigma^2}} \quad \text{Gln. 3-24}$$

Die Standardabweichung σ wird mittels Gln. 3-25 beschrieben. δ charakterisiert den Durchmesser des Elektronenstrahls. In dieser Arbeit wird δ als 1 % von R_e definiert.

$$\sigma^2(z) = 0,36 \cdot \delta^2 + 0,11 \cdot \frac{z^3}{R_e} \quad \text{Gln. 3-25}$$

Kapitel 9 diskutiert die Auswirkungen von zeitlich sinusförmigen Modulationen der Strahlintensität bzw. des Strahlstromes. Die Modulationsfrequenz (Winkelgeschwindigkeit) wird mit ω gekennzeichnet. Die zeitliche Modulation wird mit Gln. 3-26 beschrieben.

$$f(t) = 1 + \sin\left(\omega \cdot t - \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{Gln. 3-26}$$

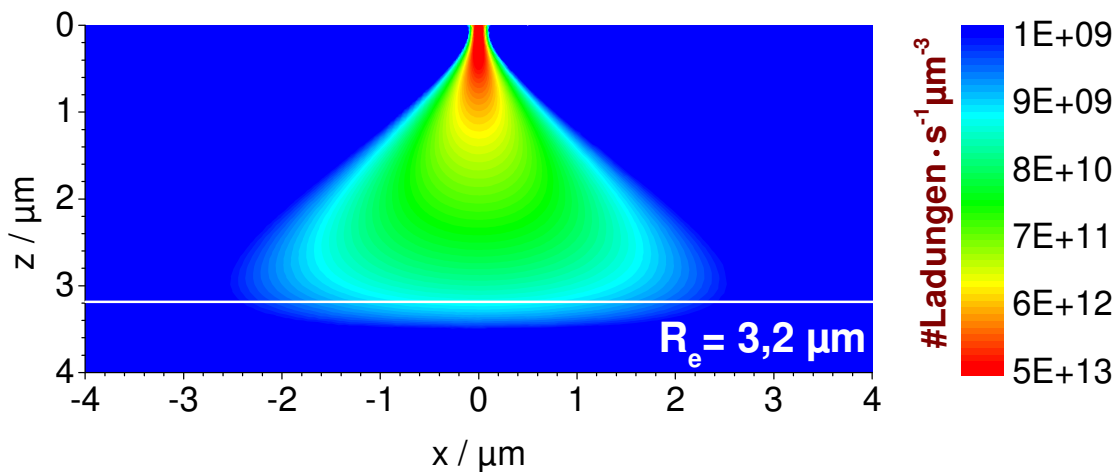


Abb. 3.5: Stationäre Generationsrate $G(x,z)$ nach Gln. 3-20 in Silizium; ($E_B = 20 \text{ kV}$; $I_B = 100 \text{ pA}$; $\rho_{Si} = 2,33 \text{ g/cm}^3$)

Abb. 3.5 stellt die Verteilung der Generationsrate (Gln. 3-20) für den Fall der stationären Injektion in zweidimensionaler Form für 20 kV dar. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls beträgt $R_e = 3,2 \mu\text{m}$ (Gln. 3-23).

3.6.2 EBIC

EBIC ist die Abkürzung für Electron Beam Induced Current, d.h. Elektronenstrahl induzierter Strom. Bei der EBIC-Technik werden die vom Elektronenstrahl in der Probe lokal generierten Elektron-Loch-Paare zur Charakterisierung der elektrischen Materialparameter genutzt. Abb. 3.6 (a) zeigt die planare EBIC-Standardgeometrie mit oberseitigem Schottky-Kontakt. Die durch den Elektronenstrahl erzeugten e-h-Paare bewegen sich durch Diffusion und können rekombinieren oder von der Raumladungszone getrennt werden. Als EBIC-Strom wird der Kurzschlussstrom J_{SC} zwischen Ober- und Unterseitenkontakt bezeichnet. Die Rekombination der Ladungsträger führt zu einer Verringerung des EBIC-Stromes. Bedingt durch die lokale Ladungsträgergeneration, wird der EBIC-Strom von den lokalen Diffusions- und Rekombinationseigenschaften bestimmt. Abb. 3.6 (b) zeigt eine EBIC-Messung an mc-Silizium. Linienartige, dunkle Kontraste werden durch die Rekombination der Ladungsträger an Korngrenzen erzeugt. Die hellen Bereiche um Korngrenzen stehen im Vergleich zu den dunklen Gebieten für einen höheren EBIC-Strom bzw. eine geringe Rekombination. Diese hellen Bereiche werden als Getterzonen bezeichnet und näher in Kapitel 8 betrachtet.

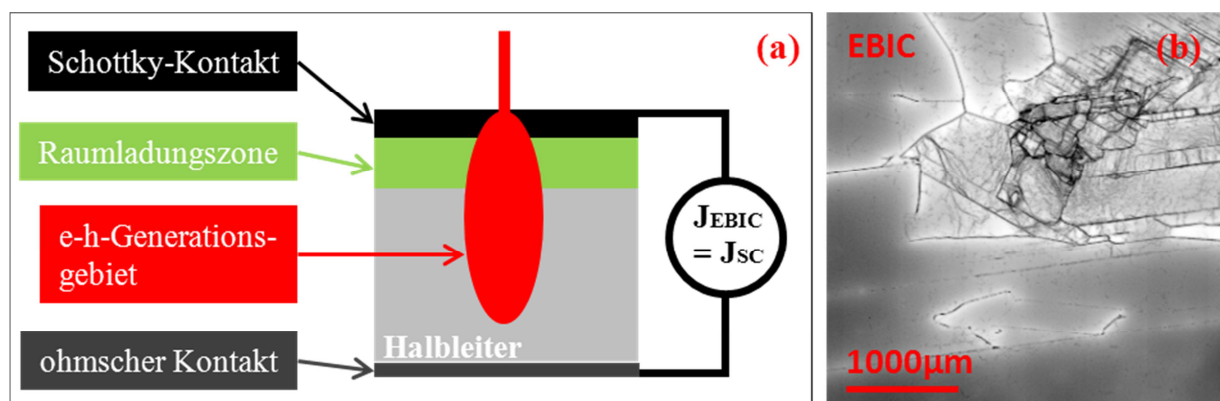


Abb. 3.6: (a): Schematische Darstellung des EBIC-Standardaufbaus; (b): EBIC-Messung an mc-Silizium (dunkle Bereiche entsprechen geringerem EBIC-Strom als hellere Bereiche)

Der EBIC-Strom wird vom Minoritätsladungsträgerstrom durch die Raumladungszone bestimmt. Aus Abb. 3.3 geht die geringe Tiefenausdehnung der Raumladungszone hervor. Die im Kapitel 8, Kapitel 9 und Kapitel 10 vorgestellten Simulationen nähern die Raumladungszone als unendlich dünne Fläche. Diese Approximation ist vor dem Hintergrund des mehrere Mikrometer tiefen Anregungsvolumens gerechtfertigt. Der simulierte EBIC-Strom wird für einen p-dotierten Halbleiter nach Gln. 3-27 berechnet und stellt das Flächenintegral der Normalkomponente zur Schottky-Kontakt-Oberfläche A_{Schottky} des Konzentrationsgradienten der Überschussminoritätsladungsträger $\text{grad}(\Delta n)$ dar. In Gln. 3-27 symbolisiert D den Diffusionskoeffizienten der Minoritätsladungsträger und $\vec{n}_{\text{Schottky}}$ den Normalenvektor zur Schottky-Kontakt-Oberfläche.

$$J_{\text{EBIC}} = \int (-D \cdot \text{grad}(\Delta n)) \cdot \vec{n}_{\text{Schottky}} dA_{\text{Schottky}} \quad \text{Gln. 3-27}$$

Die Randbedingung der Schottky-Kontakt-Oberfläche wird in den Simulationen mit einer Dirichlet-Randbedingung (Ladungsträgerkonzentration auf Schottky-Kontakt-Oberfläche = 0) modelliert.

EBIC-Messergebnisse werden häufig in Form der EBIC-Sammlungseffizienz J_{EBIC}/J_0 bzw. η als einheitenloser Charakterisierungsparameter angegeben. Die EBIC-Sammlungseffizienz gibt das Verhältnis zwischen dem gesammelten EBIC-Strom J_{EBIC} und dem maximal möglichen Strom J_0 , falls alle generierten Minoritätsladungsträger gesammelt werden könnten, an (Gln. 3-28).

$$\eta = \frac{J_{\text{EBIC}}}{J_0} = \frac{J_{\text{EBIC}}}{250 \cdot E_B \cdot I_B} \quad \text{Gln. 3-28}$$

In Kapitel 4 (siehe Anhang Abb. A 2) und Kapitel 10 werden Backside-EBIC-Messungen und Simulationen vorgestellt. Bei der Backside-EBIC-Technik befindet sich der Schottky-Kontakt auf der Probenunterseite und die ohmsche Kontaktierung auf der Probenoberseite (Abb. 10.3 rechts). Die Ladungsträgergeneration erfolgt an der Probenoberseite. Der Backside-EBIC-Strom ist der mit dem Amperemeter gemessene Kurzschlussstrom zwischen Ober- und Unterseite der Probe.

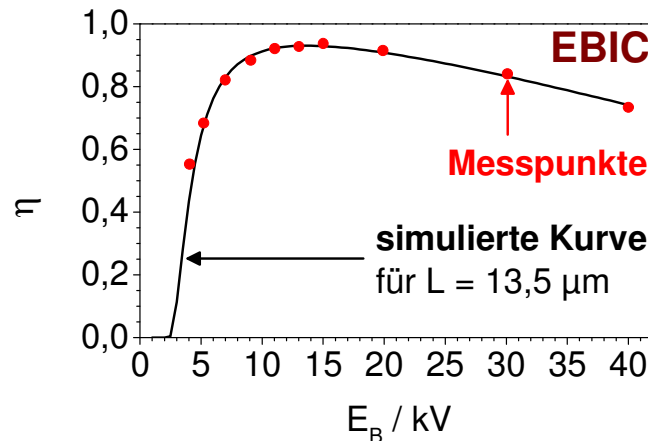


Abb. 3.7: Strahlenergie (E_B) abhängige EBIC-Sammlungseffizienz-Messung (rote Punkte) mit simulierter η -Kurve (schwarze Linie) ergibt eine Diffusionslänge von $13,5 \mu\text{m}$ in einer $300 \mu\text{m}$ dicken mc-Si Probe

Die Diffusionslänge der Ladungsträger hat einen großen Einfluss auf die Effizienz einer Solarzelle. Die Tiefenabhängigkeit der EBIC-Sammlungseffizienz kann in Wafern zur Ermittlung der Diffusionslänge genutzt werden. (Abb. 3.7). Dafür wird die in Abb. 3.6 dargestellte Probengeometrie verwendet und die Strahlenergie und somit die Eindringtiefe des Elektronenstrahls variiert. [30] gibt einen Überblick über weitere Möglichkeiten der Diffusionslängenbestimmung mit der EBIC-Technik an Wafern. Durch die geringe Probendicke werden für dünne Schichten andere Möglichkeiten zur Ermittlung der Diffusionslänge mit der EBIC-Technik auf Grundlage von Simulationen (Kapitel 9.4) diskutiert.

3.6.3 CL und EDX

Neben EBIC-Daten werden auch Kathodolumineszenz- (CL) und EDX-Messungen gezeigt (Kapitel 4). Beide Methoden nutzen die aus der Probe kommende Strahlung zur Materialcharakterisierung. EDX steht für Energy Dispersive X-ray spectroscopy und ist eine energiedispersive Röntgenspektroskopietechnik [31]. Die Messtechnik beruht auf der Detektion der elementspezifischen charakteristischen Röntgenstrahlung. Dadurch kann die räumliche Elementverteilung in einer Probe analysiert werden. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht durch das Herausschlagen eines Atomkern nahen Elektrons durch den Elektronenstrahl. Das unbesetzte Atomorbital wird anschließend von einem energiereicheren Elektron aus ei-

nem höheren besetzten Orbital aufgefüllt. Das dabei ausgesandte Röntgenlicht ist charakteristisch für jedes Element.

Die Kathodolumineszenztechnik (CL) eignet sich zur Charakterisierung der für Silizium typischen Band-Band- und D-Band-Lumineszenz [32]. Während die EDX-Technik Photonenenergien im Bereich von Kiloelektronenvolt detektiert, sind die hier gemessenen CL-Energien in der Größenordnung der Bandlücke des Siliziums. In Kapitel 4 wird beispielsweise die räumliche Verteilung der Silizium Band-Band-Emission zur Identifikation von Silizium in Defekten genutzt.

3.6.4 EBSD

EBSD (Elektron Backscatter Diffraction) ist ein Elektronenbeugungsverfahren zur Bestimmung der Kristallorientierung. Dazu wird der Primärelektronenstrahl eines Elektronenmikroskops auf einen Probenbereich fokussiert. Die rückgestreuten Elektronen erzeugen auf einem Schirm ein charakteristisches Beugungsmuster (Kikuchi-Pattern), welches zur Bestimmung der Kristallorientierung genutzt wird. Die Streuung der Elektronen an den Netzebenen des Kristalls kann durch die Bragg-Gleichung beschrieben werden. In Kapitel 7 wird die EBSD-Technik zur Ermittlung der Kristallstruktur an einer Korngrenze in mc-Silizium verwendet.

3.7 Photolumineszenzspektroskopie

Bei der Photolumineszenzspektroskopie (PL) werden Elektron-Loch-Paare in der Probe durch Photonenanregung erzeugt. Die Absorption des e-h-Paare generierenden Lichtes im Material wird mit dem Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben. Im Fall der strahlenden Rekombination wird Licht einer charakteristischen Wellenlänge emittiert, welches dann spektral aufgelöst detektiert werden kann. Bei lokaler Anregung können orts aufgelöste PL-Messungen durchgeführt werden. In Silizium kann die örtliche Verteilung der Band-Band-Emission zur Defektcharakterisierung genutzt werden, da eine verringerte Intensität der Band-Band-Emission bei einer Erhöhung der Defekt erzeugten Rekombination (SRH) auftritt [33], [34]. PL-Messungen können meist zerstörungsfrei durchgeführt werden und benötigen keine elektrische Kontaktie-

rung wie die EBIC-Technik. In Kapitel 6 wird die Anwendung der PL-Technik zur Defektcharakterisierung in Germanium diskutiert und mit EBIC-Messungen verglichen.

3.8 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt. Dieser beschreibt die unelastische Wechselwirkung zwischen einem Atom oder Molekül mit einem Photon. Wird ein Photon von einem Atom absorbiert, dann befindet sich das Atom in einem angeregten Energiezustand. Ausgehend vom angeregten Energiezustand relaxiert das angeregte Atom in den Grundzustand und emittiert ein Photon. Erfolgt die Emission ohne Energieveränderung in Bezug zum absorbierten Photon, spricht man von Rayleigh-Strahlung. Kommt es zu einer Phononen-Photon-Wechselwirkung, kann ein Teil der Energie, des angeregten Niveaus, in Gitterschwingungen umgewandelt werden, oder das Phonon seine Energie an das virtuelle Niveau abgeben. Im ersten Fall wird das emittierte Licht eine geringere Energie (Stokes-Strahlung) und im zweiten eine größere Energie (Anti-Stokes-Strahlung) als das absorbierte Ausgangsphoton besitzen. Im klassischen Teilchenbild gesprochen, führen bei der Raman-Strahlung die Photonen mit den Phononen unelastische Stöße aus, bei denen Energie zwischen den Stoßpartnern übertragen wird.

Im Raman-Spektrum wird die Intensität in Abhängigkeit zur Raman-Verschiebung ν_{Raman} aufgetragen. ν_{Raman} ist in Gln. 3-29 definiert. Darin bezeichnet λ_0 die Anregungswellenlänge des Lasers (in dieser Arbeit: $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) und λ die Wellenlänge des Raman-Spektrums.

$$\nu_{\text{Raman}} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \quad \text{Gln. 3-29}$$

Die ermittelten Raman-Peaks sind materialspezifisch. Für Silizium gibt es einen typischen Peak bei 522 cm^{-1} der durch die Phononen-Wechselwirkung hervorgerufen wird. Eine Verspannung des Gitters und somit veränderte Gitterkonstanten führen zu einer Verschiebung des Raman-Peaks [35]. Die Raman-Spektroskopie wird in dieser Arbeit zur Si-Identifikation (Kapitel 4) und zur Ermittlung des Si-Spannungszustandes (Kapitel 4, Kapitel 7) verwendet.

3.9 μ -XRF

XRF steht für X-Ray Fluorescence spectroscopy (Röntgenfluoreszenzanalyse). Ähnlich dem EDX-Prinzip wird auch hier die charakteristische Röntgenstrahlung der Probe detektiert, um die elementare Zusammensetzung der Probe zu ermitteln. Der Unterschied liegt in der Anregungsart. Während bei der EDX-Methode die Anregung mittels Elektronenstrahl erfolgt, wird die Anregung bei der Röntgenfluoreszenzanalyse mithilfe von hochenergetischer Röntgenstrahlung durchgeführt. Das von der Probe emittierte charakteristische Röntgenlicht kann dann zur Elementanalyse genutzt werden. Die Verwendung von Röntgenstrahlen als Anregungsart verhindert den Effekt der Bremsstrahlung. Folglich können weitaus geringere Elementkonzentrationen, im Vergleich zur EDX-Technik, detektiert werden.

Bei der μ -XRF-Technik wird der Röntgenstrahl mittels Optiken auf wenige Mikrometer fokussiert, um eine Ortsauflösung im Mikrometerbereich zu erhalten. Dadurch kann die Elementverteilung ortsabhängig ermittelt werden (Abb. 4.9) und wenige Mikrometer große Cluster untersucht werden.

3.10 Methode der finiten Elemente

3.10.1 Einführung und Beispiel

Differentialgleichungen sind mathematische Gleichungen, die von einer gesuchten Funktion und deren Ableitungen abhängen. Die Diffusionsgleichung (Gln. 3-9) ist eine partielle Differentialgleichung. In ihr sind die partiellen Ableitungen des Ortes und der Zeit enthalten. Die Lösung, sprich das Auffinden der gesuchten Funktion, kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten geschehen. Der analytische Lösungsansatz gibt zumeist Linearkombinationen der gesuchten Funktion mit unbekannten Koeffizienten vor. Durch Einsetzen der vorgegebenen Lösung in die Differentialgleichung kann die Gültigkeit der angenommenen Lösungsfunktionen überprüft werden und eine Ermittlung der Koeffizienten erfolgen. Im Fall der Diffusionsgleichung werden häufig Linearkombinationen der Besselfunktion und deren Modifikationen genutzt. Die mathematischen Eigenschaften, näher erläutert in Kapitel 9.1, erlauben jedoch kei-

ne Anwendung im Bereich von dünnen Schichten. Zusätzlich müssen häufig physikalische Näherungen zur Ermittlung der Koeffizienten getroffen werden. Infolgedessen sind die analytischen Lösungen meist nur für spezielle Fälle gültig.

Dem analytischen Lösungsansatz stehen numerische Lösungsverfahren gegenüber. In diesen Verfahren erhält man keine explizite Lösungsgleichung der gesuchten Funktion. Während analytische Lösungen nur für wenige Differentialgleichungsprobleme existieren, ist das numerische Lösen vieler physikalischer Differentialgleichungen möglich. Eine weit verbreitete Methode ist das finite Differenzen Verfahren. Dabei werden die Ableitungen durch den Differenzenquotienten genähert und eine Diskretisierung des Probengebietes findet statt. An den Probenrändern und dessen Randbedingungen kommt es jedoch häufig zu Schwierigkeiten [36].

Ein weiterer numerischer Lösungsansatz ist das Verfahren der finiten Elemente (FE). Die Methode der finiten Elemente wird in dieser Arbeit genutzt und soll nachfolgend erläutert werden. Mathematisch detailliertere Erläuterungen können beispielsweise in [37], [38] und [39] gefunden werden. In dieser Arbeit wird das Softwarepaket Comsol Multiphysics 3.5 zur Berechnung genutzt.

$$\frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} = -8 ; x \in [0; 1]$$

Gln. 3-30

$$c(x = 0) = c(x = 1) = 0$$

Die Methode soll an einem eindimensionalen und stationären Standardproblem der Diffusion erläutert werden. Die vereinfachte Diffusionsgleichung ohne Rekombinationsterm und $D = 1$ ist in Gln. 3-30 dargestellt. Die Anfangs- und Endpunkte des 1D-Gebietes werden mit Dirichlet-Randbedingungen modelliert. Die Länge des eindimensionalen Probengebietes beträgt 1.

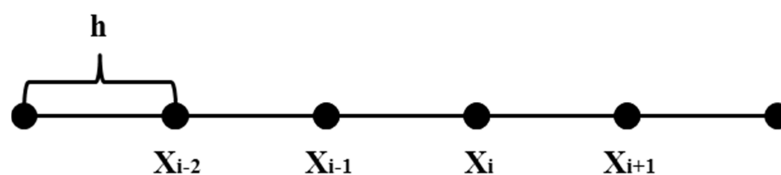


Abb. 3.8: Diskretisierung des Lösungsgebietes in 5 Teilintervalle

Am Anfang wird das Lösungsgebiet in Abschnitte, die finiten Elemente, unterteilt. Im hier dargestellten 1D-Fall, entsprechen die finiten Elemente Intervalle. Zur Veranschaulichung erfolgt die Diskretisierung aller Intervalle in äquidistante Längen $h = 0,2$. Es ergeben sich für $x \in [0; 1]$ 5 Teilintervalle (Abb. 3.8).

Die Lösung des Problems erfolgt nach der Bubnov-Galerkin-Methode. Das bedeutet eine Transformation von Gln. 3-30 in die schwache Form bzw. Variationsformulierung. Dazu wird die Differentialgleichung mit einer hinreichend glatten Testfunktion $v(x)$ multipliziert und anschließend über das Probengebiet $[0; 1]$ integriert (Gln. 3-31).

$$\int_0^1 c''(x) \cdot v(x) \, dx = - \int_0^1 8 \cdot v(x) \, dx \quad \text{Gln. 3-31}$$

Die partielle Integration der linken Seite liefert den mathematischen Ausdruck Gln. 3-32. Im dreidimensionalen Raum erfolgt die Umformung mittels des Green-Gauß-Theorems.

$$\begin{aligned} \int_0^1 c''(x) \cdot v(x) \, dx &= [c'(x) \cdot v(x)]_0^1 - \int_0^1 c'(x) \cdot v'(x) \, dx \\ &= - \int_0^1 8 \cdot v(x) \, dx \end{aligned} \quad \text{Gln. 3-32}$$

An beiden Gebietsrändern wurde $c(x = 0) = c(x = 1) = 0$ gewählt. Dadurch vereinfacht sich Gln. 3-32 und man erhält die Variationsformulierung Gln. 3-33.

$$\int_0^1 c'(x) \cdot v'(x) \, dx = - \int_0^1 8 \cdot v(x) \, dx \quad \text{Gln. 3-33}$$

Im nächsten Schritt werden die Funktionen $c(x)$ und $v(x)$ durch die Linearkombinationen einer endlichen Anzahl von Basisfunktionen φ_i genähert, mit der Eigenschaft, dass für $h \rightarrow 0$ die approximierten Funktionen c_h und v_h wieder in ihre exakten Formulierungen übergehen ($c_h \rightarrow c$ und $v_h \rightarrow v$).

$$c_h = \sum_{i=1}^{n=4} c_i \cdot \varphi_i ; v_h = \sum_{i=1}^{n=4} v_i \cdot \varphi_i \quad \text{Gln. 3-34}$$

Die Basisfunktionen bzw. Knotenbasisfunktionen φ_i werden an jedem Knotenpunkt x_i als stückweise lineare Funktionen, häufig durch ihre Form auch als Zelt- oder Hutfunktionen bezeichnet, definiert (Abb. 3.9).

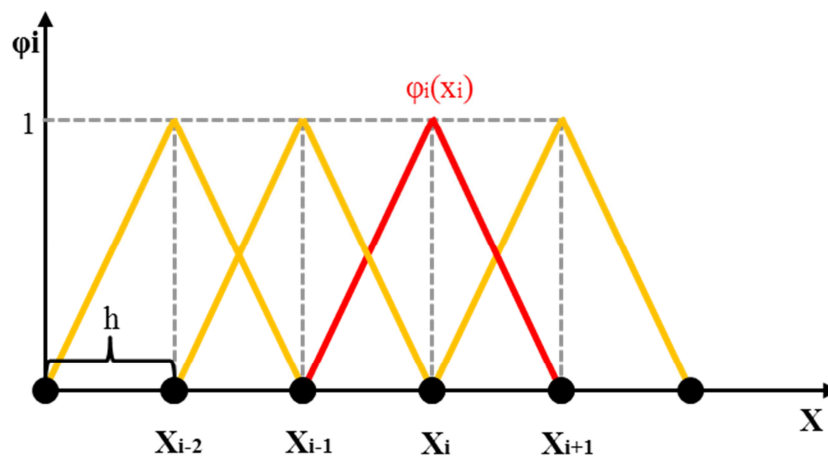


Abb. 3.9: Lineare Basisfunktionen φ_i auf dem eindimensionalen Lösungsgebiet

Die Basisfunktionen φ_i besitzen die Eigenschaft, dass sie am assoziierten Knotenpunkt den Wert 1 annehmen und an den Nachbarknoten verschwinden (Gln. 3-35). Das Zeichen δ_{ij} bezeichnet das mathematische Kronecker-Delta-Symbol.

$$\varphi_i = \begin{cases} \frac{x - x_{i-1}}{h}, & x \in (x_{i-1}; x_i] \\ \frac{x_{i+1} - x}{h}, & x \in (x_i; x_{i+1}] \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{Gln. 3-35}$$

$$\varphi_i(x_j) = \delta_{ij} = f(x) = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

Die benötigten Ableitungen der Basisfunktionen sind in Gln. 3-36 dargestellt.

$$\varphi_i' = \begin{cases} \frac{1}{h}, & x \in (x_{i-1}; x_i] \\ -\frac{1}{h}, & x \in (x_i; x_{i+1}] \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{Gln. 3-36}$$

Das Einsetzen der diskreten c_h - und v_h -Formulierung, als Basisdarstellung der φ_i , in die schwache Formulierung (Gln. 3-33) ergibt Gln. 3-37.

$$\sum_{i,j=1}^{n=4} c_i \cdot v_j \cdot \int_0^1 \varphi_i'(x) \cdot \varphi_j'(x) dx = -8 \sum_{j=1}^{n=4} v_j \cdot \int_0^1 \varphi_j(x) dx \quad \text{Gln. 3-37}$$

Man erhält somit ein lineares Gleichungssystem aus $n = 4$ Gleichungen und n unbekannten Koeffizienten c_i . In der Matrixschreibweise ergibt sich Gln. 3-38. Der unbekannte Vektor \vec{c} mit den Komponenten c_i kann durch eine Diagonalisierung der Matrix $\bar{\bar{M}}$ berechnet werden. Die Komponenten der Matrix (Gln. 3-39) können durch Lösen der Integrale über den Basisfunktionen ermittelt werden (Gln. 3-39). Aus der Definition der Basisfunktionen gilt es zu beachten, dass die Integrale aus dem Produkt der Basisfunktionen φ_i nur dann ungleich Null sind, wenn es sich um benachbarte Knoten handelt oder wenn $\varphi_i = \varphi_j$ gilt. Demzufolge vereinfacht sich die Matrix zu einer symmetrischen und dünnbesetzten Matrix. Von Null verschiedene Matrixeinträge existieren nur auf der Haupt- und den Nebendiagonalen. Die Koeffizienten der anfangs eingeführten und frei wählbaren Testfunktionen werden dementsprechend definiert, dass v_h jeweils nur einer der vier Basisfunktionen φ_j entspricht. Das Finden des Lösungsvektors \vec{c} kann auf analytischem oder numerischem Weg geschehen.

$$\bar{\bar{M}}\vec{c} = \vec{f} \quad \text{Gln. 3-38}$$

$$\bar{\bar{M}} = m_{ij} = \int_0^1 \varphi_i'(x) \cdot \varphi_j'(x) dx \quad \text{Gln. 3-39}$$

In dem hier vorliegendem 1D-Diffusionsbeispiel (Gln. 3-30), ergibt sich das in Gln. 3-40 dargestellte Gleichungssystem mit $h = 0,2$.

$$\frac{1}{h} \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = h \cdot \begin{pmatrix} 8 \\ 8 \\ 8 \\ 8 \end{pmatrix} \quad \text{Gln. 3-40}$$

Die Lösung zu Gln. 3-30 ist in Abb. 3.10 graphisch dargestellt. Abb. 3.10 zeigt das Lösungsverhalten für die Intervallgrößen $h = 0,2$ (blaue Kurve) und $h = 0,25$ (rote Kurve) sowie die analytische Lösung ($c(x) = -4 \cdot x^2 + 4 \cdot x$).

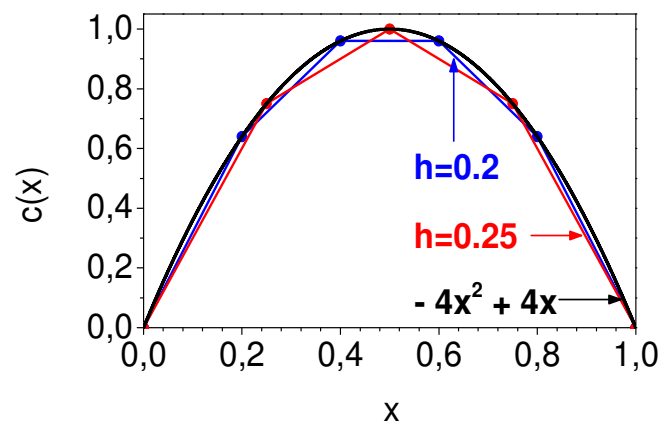


Abb. 3.10: Numerische Lösungen (FE-Methode) $c(x)$ für $h = 0,2$ (blaue Kurve) und $h = 0,25$ (rote Kurve); (analytische bzw. exakte Lösung: $c(x) = -4x^2 + 4x$)

Es ist erkennbar, dass bei einer Erhöhung der Knotenanzahl bzw. einer Verfeinerung des Gitters eine Verringerung der Abweichung zur analytischen Lösung stattfindet. Eine vergrößerte Knotenanzahl n_{Knoten} führt jedoch auch zu einer quadratisch ansteigenden Anzahl der Matrixkomponenten (n_{Knoten}^2). Die Matrix-Diagonalisierung ist dann wiederum mit einem höheren Rechenaufwand verknüpft. Es muss demzufolge ein vertretbares Maß zwischen Genauigkeit und Rechenzeit definiert werden (Kapitel 3.10.6).

3.10.2 Allgemeine Formulierung der Bubnov-Galerkin-Methode

Der Ausgangspunkt des Abschnittes bildet die Reformulierung der Diffusionsgleichung. Die unbekannte Konzentration c wird in verallgemeinerter Form auf dem Lösungsgebiet Ω mithilfe der Bubnov-Galerkin-Methode ermittelt. $\Gamma = \partial\Omega$ bezeichnet den Rand des Lösungsgebietes. Ferner stellt T_h die Aufteilung des Lösungsgebietes in finite Elemente dar. $\Omega_E = T$ bezeichnet

ein Element welches durch den Rand $\Gamma_E = \partial\Omega_E = \partial T$ begrenzt wird. H_{1h} bezeichnet den Hilbertraum der quadratisch integrierbaren Funktionen und deren quadratisch integrierbaren Ableitungen 1. Ordnung. Die in H_{1h} enthaltenen Lösungsfunktionen können durch die Linearkombination der Knotenbasisfunktionen φ_i ausgedrückt werden (Gln. 3-41).

$$c_h = \sum_i c_i \cdot \varphi_i \quad \text{Gln. 3-41}$$

Ähnlich Kapitel 3.10.1 besitzen die Basisfunktionen φ_i wiederum die Eigenschaft, dass sie am jeweiligen Knotenpunkt 1 sind und an den Nachbarknoten verschwinden ($\varphi_i(r_j) = \delta_{ij}$). Die Koeffizienten c_i skalieren erneut die Funktion an den jeweiligen Knotenpunkten und bestimmen so den Funktionswert.

Die Formulierungen der existierenden Randbedingungen auf $\partial\Omega$ sind in Gln. 3-42 dargestellt. Dabei sollen auf Γ_D Dirichlet- und auf Γ_N Neumann-Randbedingungen gegeben sein.

$$\begin{aligned} c &= c_D \text{ auf } \Gamma_D \\ \vec{n} \cdot D \cdot \nabla c &= -S_N \cdot c \text{ auf } \Gamma_N \end{aligned} \quad \text{Gln. 3-42}$$

Die schwache Formulierung der stationären Diffusionsgleichung erhält man durch Multiplikation der Gln. 3-9 mit einer Testfunktion v und der anschließenden Integration über das Gebiet Ω . Die Anwendung der ersten Greenschen Formel, die Darstellung von c und v in der Basisdarstellung (c_h, v_h) und die Berücksichtigung der verschwindenden Randwerte ergibt Gln. 3-43. Die Parameter D und τ werden als isotrop im Lösungsgebiet angenommen.

$$\begin{aligned} &\overbrace{D \int_{\Omega} \nabla c_h \cdot \nabla v_h \, d\Omega}^{[1]} + \overbrace{\int_{\Gamma_N} S_N \cdot c_h \cdot v_h \, d\Gamma + \frac{1}{\tau} \int_{\Omega} c_h \cdot v_h \, d\Omega}^{[2]} \\ &= \underbrace{\int_{\Omega} G \cdot v_h \, d\Omega}_{[3]} \end{aligned} \quad \text{Gln. 3-43}$$

Im nächsten Schritt erfolgt das Einsetzen der linearen Entwicklung der Test- v_h und Lösungsfunktion c_h in der Basisdarstellung φ_i und deren Ableitungen auf dem Gebiet T (Gln. 3-44 und Gln. 3-45), wobei m die Knotenanzahl im jeweiligen Element definiert.

$$c_h = \sum_i^m c_i \cdot \varphi_i = \vec{c} \cdot \vec{\varphi} \quad \text{Gln. 3-44}$$

$$v_h = \sum_i^m v_i \cdot \varphi_i = \vec{v} \cdot \vec{\varphi}$$

$$\nabla c_h = \sum_i^m c_i \cdot \nabla \varphi_i = \vec{c} \cdot \vec{\Phi} \quad \text{Gln. 3-45}$$

$$\nabla v_h = \sum_i^m v_i \cdot \nabla \varphi_i = \vec{v} \cdot \vec{\Phi}$$

Die sich aus der Kombination von Gln. 3-43 und Gln. 3-44 bzw. Gln. 3-45 ergebenden Summanden werden im Folgenden (Gln. 3-46) separat betrachtet.

$$\begin{aligned} \boxed{1} &= \vec{v}^T \int_{\Omega_E} \overbrace{D \cdot \vec{\Phi}^T \cdot \vec{\Phi}}^{=\vec{a}} d\Omega_E \cdot \vec{c} = \vec{v}^T \cdot \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \boxed{2} &= \vec{v}^T \left(\int_{\Omega_E} \overbrace{\frac{1}{\tau} \cdot \vec{\Phi}^T \cdot \vec{\Phi}}^{=\vec{b}} d\Omega_E + \int_{\Gamma_N \cap \Omega} S_N \cdot \vec{\Phi}^T \cdot \vec{\Phi} d\Gamma_E \right) \cdot \vec{c} = \vec{v}^T \cdot \vec{b} \cdot \vec{c} \quad \text{Gln. 3-46} \\ \boxed{3} &= \vec{v}^T \int_{\Omega_E} \overbrace{G \cdot \vec{\Phi}^T}^{=\vec{f}} d\Omega_E = \vec{v}^T \cdot \vec{f} \end{aligned}$$

Die in Gln. 3-46 dargestellten Gleichungen beschreiben die lokalen Größen in einem Element. Die Bubnov-Galerkin-Methode besagt, dass Gln. 3-43 für beliebige v_h gelten soll, also auch dann, wenn $v_h = \varphi_i$ gewählt wird. Ergo kann das, sich auf Elementniveau ergebende, Gleichungssystem in die Form Gln. 3-47 transformiert werden.

$$\bar{\vec{d}} \cdot \vec{c} = \vec{f}, \text{ mit } \bar{\vec{a}} + \bar{\vec{b}} = \bar{\vec{d}} \quad \text{Gln. 3-47}$$

Die Kombination aller lokalen Größen, bzw. die Transformation vom Elementniveau zur globalen Darstellung, erfolgt mittels boolescher Matrizen (Matrixelemente = {0; 1}). Diese Zuordnungs- bzw. Inzidenzmatrix ordnet die topologische Struktur der Elementmatrizen in der Systemmatrix, die das Verhalten der Zielfunktion im gesamten Lösungsgebiet Ω beschreibt. Dabei ist n_E die Anzahl der finiten Elemente (Gln. 3-48). Die Assemblierung des Gesamtsystems wird mit dem Mengensymbol U abgekürzt.

$$\bigcup_{e=1}^{n_E} \bar{\vec{d}} \cdot \vec{c} = \bigcup_{e=1}^{n_E} \vec{f} \quad \text{Gln. 3-48}$$

Das auf globaler Ebene entstehende Gleichungssystem (Gln. 3-49) kann durch direkte oder numerische bzw. iterative Verfahren gelöst werden. Die Systemmatrix ist häufig schwach besetzt, so dass in dieser Arbeit auf den iterativen BICGSTab-Lösungsalgorithmus zurückgegriffen wurde. Detaillierte Ausführungen zum BICGSTab-Verfahren sind in [40] zu finden.

$$\bar{\vec{D}} \cdot \vec{C} = \vec{F} \quad \text{Gln. 3-49}$$

3.10.3 Elemente

Die Diskretisierung des Lösungsgebietes erfolgt durch die Aufteilung in finite Elemente. Im 1D-Fall sind es Intervalle (siehe Kapitel 3.10.1) mit 2 Ecken (Vertices). Im 2D-Fall werden meist Dreiecke gewählt, wobei auch Elemente mit höheren Vertices möglich sind. In dieser Arbeit werden die Simulationen ausschließlich im dreidimensionalen Raum durchgeführt. Die Zerlegung des Probengebietes erfolgt in Tetraedern. Somit gibt es 4 Vertices.

Die finiten Elemente zeichnen sich nicht nur durch die Zahl der Eckpunkte und ihrer Form (Element-Familie), sondern auch durch die Anzahl der Knoten im jeweiligen Element aus. Knoten bezeichnen in diesem Fall dimensionslose Punkte, die eine infinitesimale räumliche Ausdehnung besitzen. Die Knoten können sich auf bzw. in dem Element befinden. Die diskrete Anzahl der verwendeten Knoten pro Element und deren räumliche Verteilung hängt von

der Elementfamilie (Bsp. Quader-Element, Pentaeder-Element, Tetraeder-Element...) und der Element-Ordnung ab.

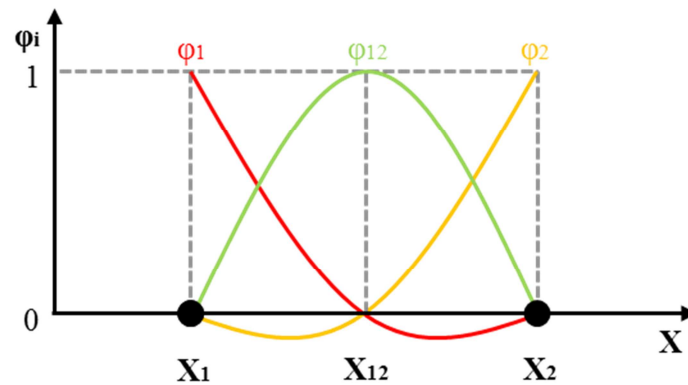


Abb. 3.11: Basisfunktionen eines eindimensionalen Lagrange-Elementes 2. Ordnung

Die Elementordnung wird von der Wahl der Basisfunktionen bestimmt. Die Verwendung von linearen Basisfunktionen führt zu Elementen 1. Ordnung. Ein Element 2. Ordnung wird als quadratisch und ein Element 3. Ordnung als kubisch bezeichnet. Die Basisfunktionen werden jeweils durch Polynome n-ter Ordnung beschrieben. In dieser Arbeit werden ausschließlich Lagrange-Elemente 2. Ordnung verwendet. Anders als die linearen Ansatzfunktionen werden hier quadratische Gleichungen (Gln. 3-50) zur Definition der Basis verwendet.

$$\varphi_i(x) = a_i \cdot x^2 + b_i \cdot x + c_i \quad \text{Gln. 3-50}$$

Im Gegensatz zu linearen Basisfunktionen gehen bei quadratischen Ansatzfunktionen drei Funktionen durch einen Knotenpunkt. Im linearen Fall der "Hutfunktionen" sind es zwei. In einem eindimensionalen Element (Intervall) werden demzufolge nicht mehr nur die Werte an den Vertices (x_1, x_2), sondern auch an einem Knoten (x_{12}) zwischen den Randknoten berechnet (Abb. 3.11).

In einem dreidimensionalen Tetraeder-Element 2. Ordnung ist die Knotenverteilung in Abb. 3.12 dargestellt. Es enthält vier, in den 10 Knoten inbegriffene, Vertices. Durch die Wahl der Element-Familie, der Element-Ordnung und der Element-Größe wird die Anzahl der Knoten (DOF = degree of freedom) und den an ihnen berechneten Werten im Proben- bzw. Lösungs-

gebiet definiert. Dabei gilt es zu beachten, dass bei einer Verfeinerung des Gitters die Anzahl der Freiheitsgrade (DOF's) wächst. Demzufolge ist eine räumlich genauere und feinere Beschreibung der Konzentrationen möglich. Die Verwendung von Lagrange-Elementen 2. Ordnung ist in der noch relativ einfachen Basisdarstellung, durch quadratische Funktionen, begründet. Höhere Elementordnungen führen zu einer Vergrößerung der Knotenanzahl aber auch zu einer komplexeren Basisdarstellung, welche die Rechenzeit negativ beeinflusst. Die Verwendung von linearen Elementen führt hingegen zu einer schlechteren Approximation der exakten Lösung [41]. Daher werden Lagrange-Elemente 2. Ordnung in dieser Arbeit verwendet.

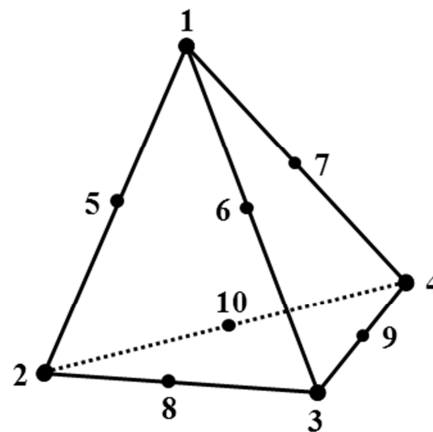


Abb. 3.12: Tetraedrisches Lagrange-Element 2.Ordnung mit Vertices und Knoten

Die Verwendung von Comsol Multiphysics 3.5 erlaubt die Vernetzung mittels “adaptive mesh refinement“. Unter Zuhilfenahme der adaptiven Vernetzung wird die Größe der finiten Elemente an die lokale physikalische und räumliche Relevanz angepasst. An wichtigen Positionen ist die Elementgröße geringer als an irrelevanten Stellen. Die entstandene Anisotropie des Gitters erlaubt einen geringeren Rechenaufwand, da nur die wesentlichen Stellen eine hohe Elementdichte aufweisen. Detaillierte Ausführungen zum “adaptive mesh refinement“ werden in [42] dargestellt.

3.10.4 Zeitabhängigkeit – Linienmethode

Kapitel 9 präsentiert zeitabhängige Diffusionsphänomene. Die Lösung der Diffusionsgleichung ist demnach nicht ausschließlich auf die Methode der finiten Elemente beschränkt. Da

es den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten würde, soll hier nur ein kurzer Überblick über das zeitliche Berechnungsmodell der Linienmethode gegeben werden. Die Idee der Linienmethode ist eine sequentielle Diskretisierung des Orts- und Zeitraumes. Dazu wird zuerst die Raumvariable r diskretisiert und die Zeit t kontinuierlich gelassen. Die räumliche Diskretisierung erfolgt in den hier verwendeten Fällen mit der FE-Methode und man erhält eine ortsdiskrete Funktion. Anschließend erfolgt die Zeitintegration. Unter Vernachlässigung des Rekombinationsterms, ausschließlichen Dirichlet-Randbedingungen und $D = 1$ ergibt sich in der Darstellung des Dualitätsproduktes ($\langle \cdot | \cdot \rangle$) Gln. 3-51. Darin bezeichnet v_h und c_h die Koeffizientendarstellung.

$$\langle \partial_t c_h | v_h \rangle + \langle \nabla c_h | \nabla v_h \rangle = \langle G | v_h \rangle \quad \text{Gln. 3-51}$$

Verwendung findet die in Gln. 3-52 formulierte Basisdarstellung mit den in Kapitel 3.10.2 definierten Eigenschaften.

$$c_h = \sum_i^m c_i(t) \cdot \varphi_i(r) \quad \text{Gln. 3-52}$$

$$\partial_t c_h = \sum_i^m c_i'(t) \cdot \varphi_i(r)$$

Das Einsetzen von Gln. 3-52 in Gln. 3-51 ergibt die Galerkin-Gleichungen (Gln. 3-53).

$$\sum_{i=1}^m c_i'(t) \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle + \sum_{i=1}^m c_i(t) \langle \nabla \varphi_i | \nabla \varphi_j \rangle = \langle G(t) | \varphi_j \rangle \quad \text{Gln. 3-53}$$

Mit den zeitlichen Anfangswerten (Gln. 3-54) zeigt sich das von t abhängige, vektorwertige Differentialgleichungssystem in der Form von Gln. 3-55 mit $A := \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$, $B := \langle \nabla \varphi_i | \nabla \varphi_j \rangle$, $\tilde{G}(t) := \langle G(t) | \varphi_j \rangle$ und $\tilde{C} := (c_i)$.

$$c_i(t = 0) = c_i^0 = 0 \Rightarrow c_h^0 = \sum_i^m c_i^0 \cdot \varphi_i(r) \quad \text{Gln. 3-54}$$

$$\tilde{C}'(t) + A\tilde{C}(t) = \tilde{G}(t) \quad \text{Gln. 3-55}$$

Die Lösung des Anfangswertproblems der nun von t abhängigen Differentialgleichung kann mittels eines numerischen Verfahrens wie z.B. das Euler- oder Runge-Kutter-Verfahren erfolgen. Detaillierte Ausführungen werden in [43] dargestellt und sollen hier nicht erörtert werden.

3.10.5 Randwerte

Die für die Simulation relevanten Randwertkategorien (Dirichlet-Randbedingung, Neumann-Randbedingung) werden in Gln. 3-42 darstellt. Die Dirichlet-Randbedingung gibt Funktionswerte auf dem Rand vor, wo hingegen die Neumann-Randbedingung Ableitungswerte auf dem Rand definiert.

Die Neumann-Randbedingung wird für folgende Sachverhalte verwendet:

- Die Rekombination an der Oberfläche wird durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S modelliert.
- Zur Rechenzeitoptimierung erfolgt die Simulation an einem verkleinerten Probengebiet. An einer realen Probe bewegt sich beispielweise die laterale Fläche der Oberseite im Bereich von 1 cm^2 . Diese räumliche Größenordnung ist jedoch nicht mit ausreichender Genauigkeit modellierbar. Geschieht die Anregung im Zentrum der Probe, können die Einflüsse der Seitenränder (nicht Oberseite und Unterseite) auf die Diffusion vernachlässigt werden, da diese sehr weit entfernt vom Generationsort liegen. Dies kann mithilfe der Randbedingung Gln. 3-56 (mit $S = D/L$) künstlich genähert werden.

$$\vec{n} \cdot \nabla C = -L^{-1} \cdot C \quad \text{Gln. 3-56}$$

- Die Konzentration der Ladungsträger ist meist spiegelsymmetrisch an einer zentralen, durch das Anregungsvolumen verlaufenden, Spiegelfläche (Abb. 3.13) Unter Ausnutzung der Symmetrie kann demzufolge mit einem "halben Modell" gerechnet werden, indem an der Spiegelfläche die Randbedingung Gln. 3-57 gesetzt wird. Dadurch kann die Anzahl der Freiheitsgrade (DOF's) und damit verknüpft die Rechenzeit nahezu halbiert werden

$$\vec{n} \cdot \nabla C = 0$$

Gln. 3-57

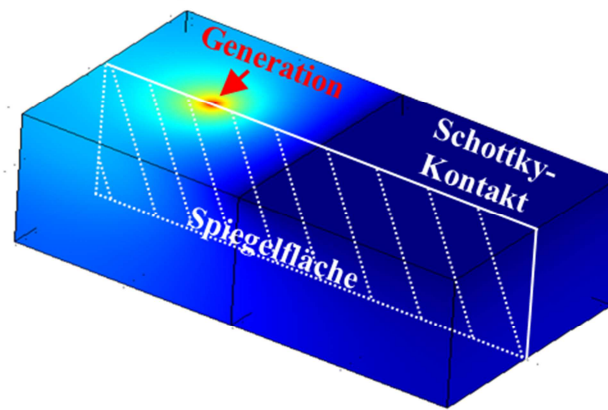


Abb. 3.13: Qualitative Darstellung der an der Spiegelfläche spiegelsymmetrischen lokalen Ladungsträgerdichte bei Elektronenstrahlanregung (Probenaufbau siehe Abb. 9.7)

- Die Kontinuität zwischen zwei benachbarter Domänen $k = \{1, 2\}$ wird durch einen ungehinderten Fluss durch die gemeinsame Grenzfläche definiert (Gln. 3-58). Diese Randwertannahme findet in der Modellierung von Getterzonen Anwendung (Kapitel 8).

$$\vec{n} \cdot (\vec{N}_1 - \vec{N}_2) = 0 \text{ mit } \vec{N}_k = -D_k \cdot \nabla c \text{ und } k = \{1, 2\} \quad \text{Gln. 3-58}$$

Auf dem Rand der Raumladungszone existieren keine freien Ladungsträger (Kapitel 3.5). Die Dirichlet-Randbedingung wird in den Simulationen zur Modellierung der Raumladungseigenschaft $C = 0$ genutzt.

3.10.6 Anzahl DOF's

Der Simulationsleitgedanke kann wie folgt formuliert werden: “So wenig Rechenaufwand wie möglich jedoch so genau wie möglich“. Daher werden beispielsweise adaptive Gitter zur Modellierung, oder “halbe Modelle“ genutzt. Mit möglichst vielen Knoten kann ein genaues FE-Ergebnis simuliert werden. Es ist jedoch in Bezug auf Rechenzeit enorm ineffektiv. Daher werden Toleranzgrenzen für die physikalischen Parameter definiert. Die Arbeit beschäftigt

sich hauptsächlich mit dem durch den Schottky-Kontakt fließenden Minoritätsladungsträgerstrom. Dieser wird vom Generationsgebiet (Kapitel 3.6.1) hervorgerufen. Eine möglichst detaillierte Modellierung des Anregungsgebietes, als Ursache des EBIC-Stromes, ist notwendig. Die Integration der lokalen Generationsraten $G(x,y,z)$ an jedem Knotenpunkt über das Probenvolumen, d.h. die globale Generationsrate G_{global} , wird als ein Parameter zur Qualität des Gitters genutzt.

$$\int G(x,y,z)dV_{\text{Probe}} = G_{\text{global}} \quad \text{Gln. 3-59}$$

$$\left| \frac{\Delta G_{\text{global}}}{G_{\text{global}}} \right| = 0,2 \% \quad \text{Gln. 3-60}$$

Als weiterer Güte-Parameter dient der EBIC-Strom J_{EBIC} selbst. Tritt dort bei einer Verfeinerung des Gitters nur noch eine geringe Abweichung im Strom auf (ca. 1 %), dann wird keine weitere Erhöhung der Knotenanzahl vorgenommen. Der Unterschied zwischen den beiden Parametern liegt im Wissen über den Wert selbst. Während die globale Generationsrate bekannt ist und sich infolgedessen gut zur numerischen Abschätzung eignet, ist der Betrag des EBIC-Stromes das Ziel der Berechnungen selbst und somit unbekannt. Daher werden nur absolute Fehlergrenzen für G_{global} genutzt (Gln. 3-60).

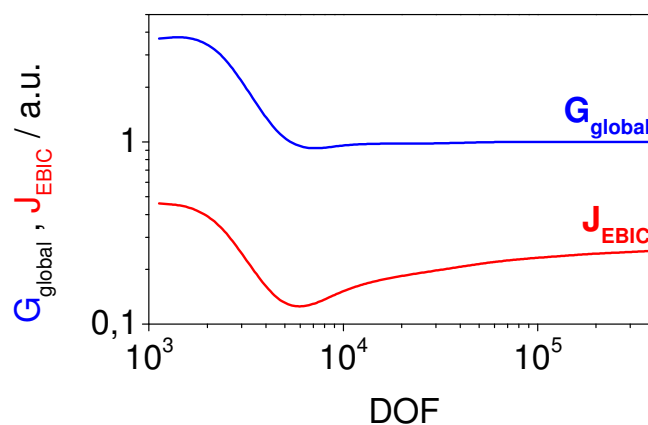


Abb. 3.14: Erhöhung der Knotenanzahl (DOF) führt zur Annäherung von globaler Generationsrate G_{global} und EBIC-Strom J_{EBIC} an Grenzwert (Probenaufbau siehe Abb. 9.7)

Abb. 3.14 stellt exemplarisch die Änderungen von G_{global} und J_{EBIC} in Abhängigkeit von der Knotenanzahl (DOF's) dar. Die Werte G_{global} und J_{EBIC} streben bei Erhöhung der Freiheitsgrade einem stabilen Grenzwert zu.

3.11 Betrags- und Phasenauswertung

Die Berechnung mithilfe finiter Elemente liefert die räumliche und zeitliche Konzentrationsverteilung der Minoritätsladungsträger im Probenvolumen und den daraus resultierenden EBIC-Strom durch den Schottky-Kontakt ("normal diffusive flux"). In Kapitel 9 wird der Betrag und die Phase zur Charakterisierung des zeitabhängigen Stromes genutzt. Das Anregungssignal folgt einer periodischen Funktion.

Der Betrag wird im hier betrachteten Fall durch die numerische Integration (Trapezregel) des in der Zeit diskreten und periodischen EBIC-Stromes errechnet. Der Betragsvergleich, realisiert durch einen Flächenvergleich, errechnet sich aus dem Quotienten zwischen der Fläche unter der roten EBIC-Kurve und dem blauen Generationssignal (Abb. 3.15).

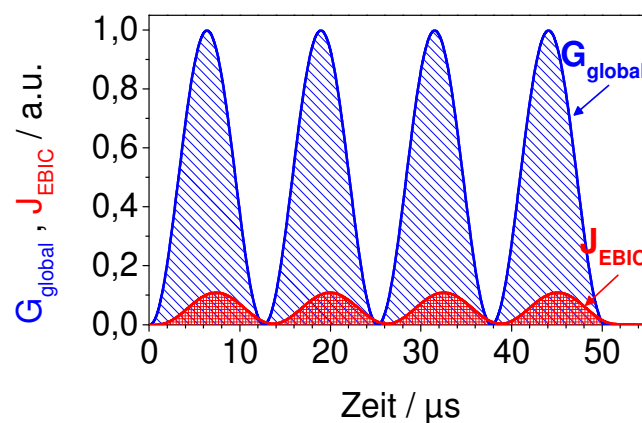


Abb. 3.15 Beispielhafte Darstellung eines zeitabhängigen und periodischen Anregungssignales G_{global} (blaue Kurve) und ein sich ergebendes EBIC-Signal (rote Kurve)

Die Phasenverschiebung zwischen dem modulierten Elektronenstrahl und dem EBIC-Strom wird durch die Bildung des Cross-Spectrums bzw. Cross-Power-Spectrums (CPS) ermittelt.

Die CPS-Analyse charakterisiert die Beziehung zwischen zwei Signalen $A(t)$ und $B(t)$. Im hier vorliegenden Fall sind dies die zeitabhängige globale Generationsrate $G_{\text{global}}(t)$ (Gln. 3-59) und der EBIC-Strom $J_{\text{EBIC}}(t)$. Die Diskretisierung der Signale erfolgt mit der Abtastfrequenz Δf bzw. der Zeitschrittweite Δt . Es ergeben sich infolgedessen jeweils N Punkte zur CPS-Analyse. Das auf N^2 normierte Cross-Power-Spectrum (S_{AB}) wird durch die Multiplikation der diskreten fouriertransformierten (DFT) Signale $A(t)$ und dem komplex konjugierten $B(t)$ ermittelt (Gln. 3-61).

$$S_{AB}(w_k) = \frac{1}{N^2} \cdot \text{DFT}(A(t_m)) \cdot \text{DFT}^*(B(t_m))$$

$$S_{AB}(w_k) = \frac{1}{N^2} \cdot \left(\sum_{m=0}^{N-1} A(t_m) \cdot e^{-i\omega_k t_m} \right) \cdot \left(\sum_{m=0}^{N-1} B^*(t_m) \cdot e^{i\omega_k t_m} \right) \quad \text{Gln. 3-61}$$

mit $t_m = m \cdot \Delta t$; $w_k = 2\pi \cdot f_k$; $f_k = k \cdot \frac{\Delta f}{N} = \frac{k}{N \cdot \Delta t}$

$$m, k \in [0; N - 1]$$

S_{AB} beschreibt die Korrelation der Frequenzkomponenten zwischen den DFT's von $A(t_m)$ und $B(t_m)$. Die CPS-Funktion ist komplexwertig und kann in die Polarform transformiert werden (Gln. 3-62). Der Exponent Φ gibt die Phasenlage der Frequenzkomponenten wieder. Die in $G_{\text{global}}(t)$ enthaltene Erregerfrequenz, sprich der Hauptfrequenzanteil, bleibt im EBIC-Signal erhalten. Die Phasendifferenz bzw. Phasenlage Φ entspricht folgerichtig der Phasenverschiebung der Hauptfrequenzkomponente (Erregerfrequenz ω).

$$S_{AB}(k) = \frac{1}{N^2} \cdot \left(\sum_{m=0}^{N-1} A(m) \cdot e^{-i\left(\frac{2\pi}{N}\right)m \cdot k} \right) \cdot \left(\sum_{m=0}^{N-1} B^*(m) \cdot e^{i\left(\frac{2\pi}{N}\right)m \cdot k} \right) \quad \text{Gln. 3-62}$$

$$S_{AB}(k) = R \cdot e^{i\Phi}$$

Kapitel 4

Si₃N₄ und SiC in mc-Silizium

4.1 Einleitung

Siliziumnitrid- (Si₃N₄) und Siliziumkarbid-Einschlüsse (SiC) sind weit verbreitete Defekte die beim Blockgussverfahren entstehen, das von der Photovoltaikindustrie zur Herstellung von multikristallinen Silizium (mc-Si) verwendet wird. Sie treten meistens im Kappen- und Bodenbereich des Siliziumblockes auf [44], [45]. Im Folgenden werden die Eigenschaften von Siliziumnitrid und Siliziumkarbid in Silizium [46] präsentiert sowie eine mögliche Theorie zur Entstehung von Si₃N₄ in der festen Siliziumphase diskutiert.

Folgende Defektarten wurden beobachtet:

- SiC-Filamente (Abb. 4.2) werden häufig an Korngrenzen beobachtet. Sie senken den Wirkungsgrad der Solarzelle indem sie Shunts [47] bilden können (siehe Anhang Abb. A 2). Der Filamentdurchmesser beträgt wenige Mikrometer.
- SiC-Cluster haben eine Ausdehnung von mehreren 10 Mikrometern und treten, wie in Abb. 4.1 zu erkennen, häufig an und um Si₃N₄-Partikel auf.
- Si₃N₄-Stäbe (Abb. 4.1) haben eine hexagonale Form. Ihr Durchmesser variiert von wenigen Mikrometern bis mehreren 10 Mikrometern. Siliziumnitridausscheidungen zeigen ein elektrisch isolierendes Verhalten und beeinflussen die Effizienz der Solarzelle nicht direkt. Si₃N₄-Stäbe können jedoch Verspannungen induzieren und so die mechanische Stabilität herabsetzen.

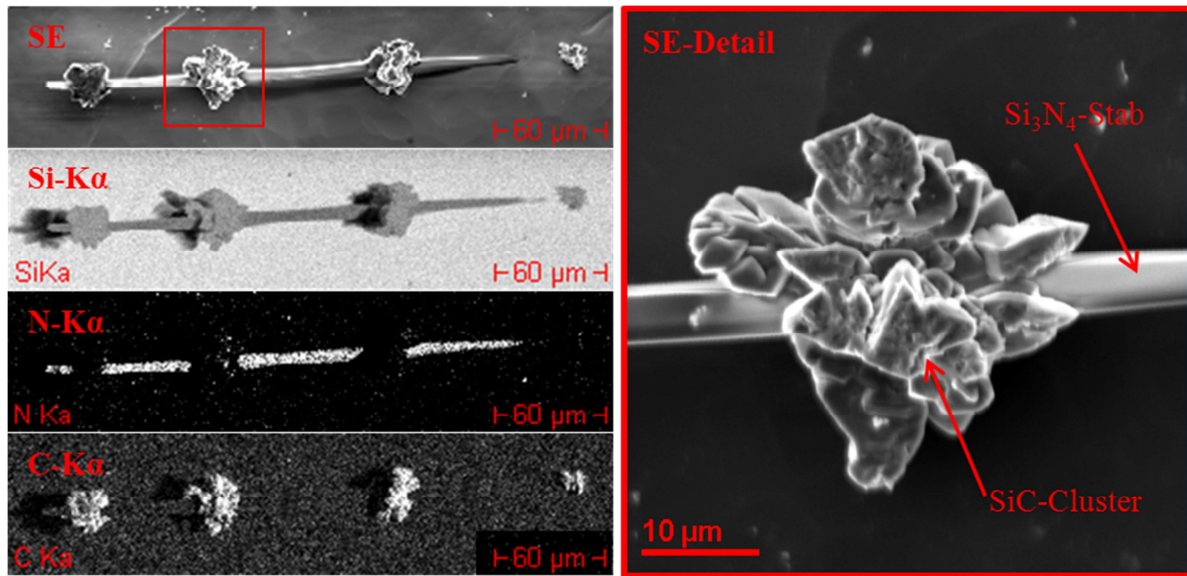


Abb. 4.1: Sekundärelektronenbilder (SE) von einem Si_3N_4 -Stab mit angelagerten SiC-Clustern sowie die mit EDX ermittelte Elementverteilung von Silizium (Si-K α), Kohlenstoff (C-K α) und Stickstoff (N-K α)

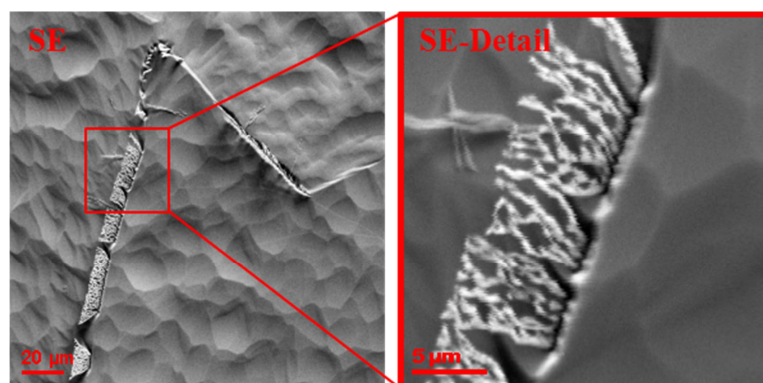


Abb. 4.2: Sekundärelektronenbilder von SiC-Filamenten an einer Korngrenze in mc-Si

Si_3N_4 -Stäbe sind bevorzugte Orte der SiC-Cluster Nukleation, welche dann ihrerseits einen schädlichen Einfluss auf die Solarzelleneffizienz haben [45]. Aufgrund ihres direkten Einflusses auf die Zelleffizienz wurden SiC-Einschlüsse in der Vergangenheit intensiv untersucht [45], [47], [48], [49]. Betreffs der vorher genannten Eigenschaften widmet sich dieses Kapitel einer detaillierten Beschreibung der Si_3N_4 -Stäbe.

4.2 Experimentelle Erkenntnisse

In den folgenden Abschnitten werden Erkenntnisse aus Kathodolumineszenz- und EBIC-Untersuchungen, Raman-Messungen sowie Ergebnisse aus Untersuchungstechniken der Elementverteilung vorgestellt. Es werden strukturelle Fragenstellungen sowie Spannungszustände charakterisiert.

4.2.1 Si_3N_4 -Röhrenstruktur mit Siliziumkern

Die präsentierten Ergebnisse stammen aus mc-Si Proben aus dem Kappenbereich eines mittels Blockgusskristallisation hergestellten Siliziumquaders. Vor den Messungen wurde die Oberfläche der Siliziumprobe poliert und mit einer $\text{HNO}_3\text{:HF:CH}_3\text{COOH}$ -Lösung behandelt. Durch den ätztechnischen Oberflächenabtrag konnte eine Freilegung der Ausscheidungen und eine Oberflächenreinigung erzielt werden.

Die folgenden Ergebnisse werden exemplarisch für einen im Durchmesser:

- **30 μm dicken Si_3N_4 -Stab** (Abb. 4.3)
- **3 μm dünnen Si_3N_4 -Stab** (Abb. 4.5)

diskutiert. Beide Ausscheidungen weisen die zu Beginn erwähnte hexagonale Struktur auf. Im Zentrum des dünnen Si_3N_4 -Stabs kann eine Ätzgrube beobachtet werden. Ähnliche Ätzstrukturen wurden auch an vielen anderen Si_3N_4 -Ausscheidungen beobachtet. Im Kern des dicken Si_3N_4 -Stabes ist ein deutlich größerer Stoffabtrag ersichtlich, wodurch eine umgebende Schale deutlich zum Vorschein kommt. Die Risse der Schale (dicker Si_3N_4 -Stab) können durch den Poliervorgang erklärt werden.

Mittels EDX-Messungen (hier nicht gezeigt) wurde die Elementverteilung ermittelt. Die Messungen zeigen Stickstoff und Silizium in der Schale des dicken Si_3N_4 -Stabes. Im Kern bzw. der Ätzgrube konnte kein Stickstoffsignal gemessen werden. Angesichts der hexagonalen Form, der Ätzgruben und der EDX-Messungen wird die Schlussfolgerung eines eingebetteten Siliziumkerns in dem dicken Si_3N_4 -Stab getroffen.

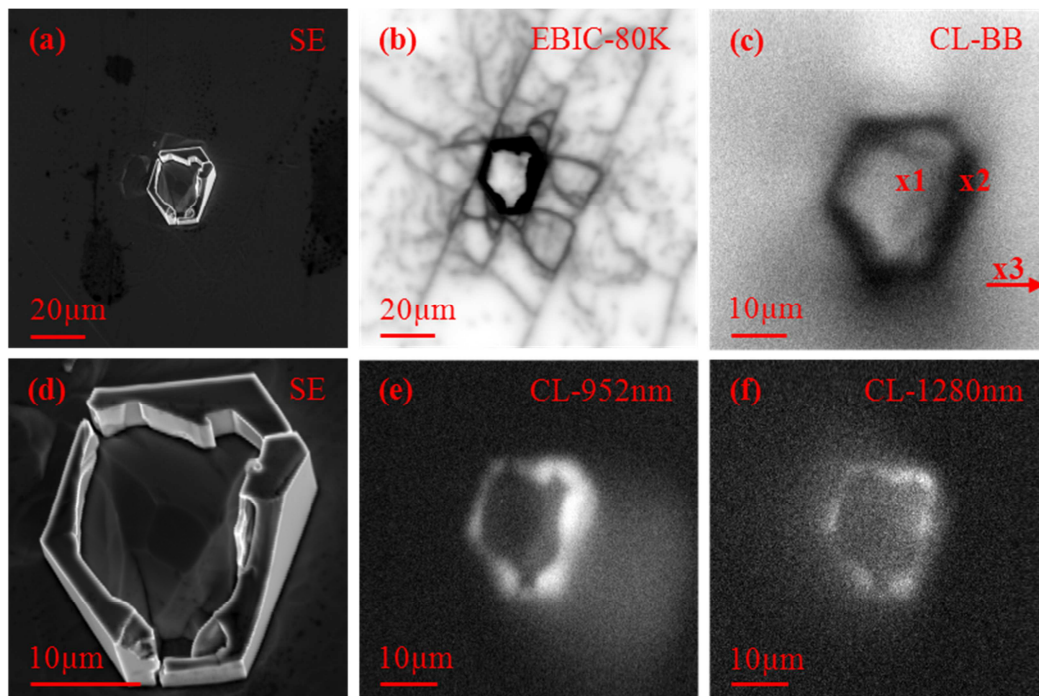


Abb. 4.3: Charakterisierung des 30 μm dicken Si_3N_4 -Stabes mit (a), (d) Sekundärelektronenbild (SE); (b) EBIC-Messung bei 80 K; (c), (e) und (f) CL-Intensitätsverteilung der 1134 nm (Si-BB), 952 nm und 1280 nm Emission bei RT

Um die Ladungsträgereigenschaften des dicken Si_3N_4 -Stabes und dessen Umgebung zu charakterisieren, wurden EBIC-Messungen bei Raumtemperatur (nicht gezeigt) und 80 K durchgeführt. Es ist eine ähnlich große Ladungssammlung im umgebenden Siliziummaterial und im Zentrum des dicken Si_3N_4 -Stabes erkennbar sowie Agglomerationen von dunklen Kontrasten um den Stab, hervorgerufen durch Versetzungen (Kapitel 4.2.2). Die Stickstoff beinhaltende Schale liefert nahezu keinen Strombeitrag. Die Ladungssammlung im Kern ist ein Indikator für die Existenz einer Siliziumphase im dicken Si_3N_4 -Stab.

Eine weitere Verifikation der Siliziumphase des Kerns wurde per Kathodolumineszenz-Messungen bei Raumtemperatur erhalten (Abb. 4.4). Es wurden CL-Spektren an folgenden Positionen des dicken Si_3N_4 -Stabes gemessen:

- im Kern (Abb. 4.4 Spek1)
- auf den Si_3N_4 -Stab begrenzenden Wänden (Abb. 4.4 Spek2)
- Siliziumreferenzspektrum 20 μm entfernt vom Stab (Abb. 4.4 Spek 3)

Spek1 enthält 3 Peaks bei 1,3 eV (952 nm), 1,09 eV (1134 nm) und 0,97 eV (1280 nm). Das Si-Referenzspektrum zeigt den Si-BB-Übergang bei 1,09 eV, welcher mit der 1,09 eV Emis-

sion, des im Zentrum des Stabes aufgenommenen Spektrums, übereinstimmt. Dies bestätigt den sich im Si_3N_4 -Zentrum befindenden Siliziumkern. Eine mögliche Erklärung der 1,3 eV und 0,97 eV Emission in Spek1 liefert das auf dem Si_3N_4 -Rand gemessene Spektrum (Spek2). Beide Peaks (1,3 eV, 0,97 eV) ähneln in Position und Form der Emissionen auf dem Si_3N_4 -Randspektrum (Spek2). Eine Ursache der Si_3N_4 -Peaks im Siliziumkernspektrum könnte demzufolge die Elektronenstreuung des Primärelektronenstrahls im Siliziumkern des Stabes sein. Diese führt zu einer teilweisen Anregung der Si_3N_4 -Wände und somit zu den zwei gemessenen Emissionen.

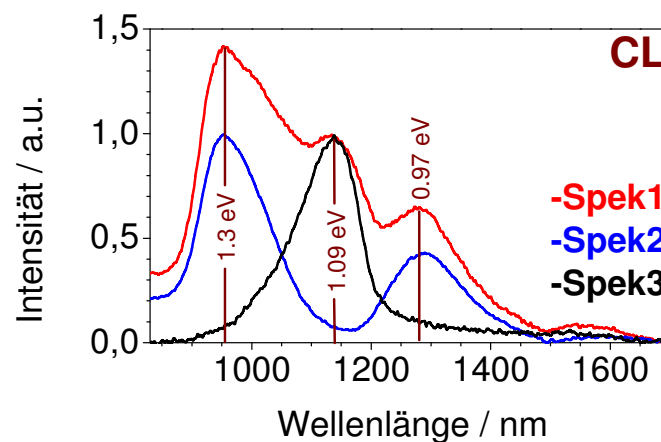


Abb. 4.4: Kathodolumineszenzspektren vom Zentrum des dicken Si_3N_4 -Stabs (Spek1), Si_3N_4 -Wand (Spek2) und 20 μm entfernt vom Si_3N_4 -Stab in mc-Silizium (Spek3); genaue Messpositionen siehe Abb. 4.3 (c)

Die laterale Intensitätsverteilung der 3 Hauptemissionen ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die 952 nm und 1280 nm CL-maps heben die Si_3N_4 -Wände (Abb. 4.3 (e), (f)) hervor. Diese 2 Peaks sind höhere Beugungsordnungen des Monochromators. Die ursächliche Emission liegt bei ca. 240 nm und ist der Si_3N_4 -Band-Band-Übergang. Die Si-BB-Emission ist im Siliziumkern und in der Umgebung des Si_3N_4 -Stabs erkennbar (Abb. 4.3 (c)). Eine geringe Si-BB-Emission auf den Wänden des Si_3N_4 -Stabes kann wiederum mit der Elektronenstreuung erklärt werden. Die räumliche Intensitätsverteilung der Si-BB-Emission und der Siliziumfremden Emissionen, in Abb. 4.3 dargestellt, korreliert mit der Ätzgrubenform des SE-Bildes, mit der Elementverteilungsform der EDX-Aufnahmen (nicht gezeigt) und der Form der Ladungssammlung im EBIC-Bild. Die hier gezeigten Messungen bestätigen die Annahme, dass

der 30 μm dicke Si_3N_4 -Stab aus einem Siliziumkern mit umgebender Siliziumnitridschale besteht.

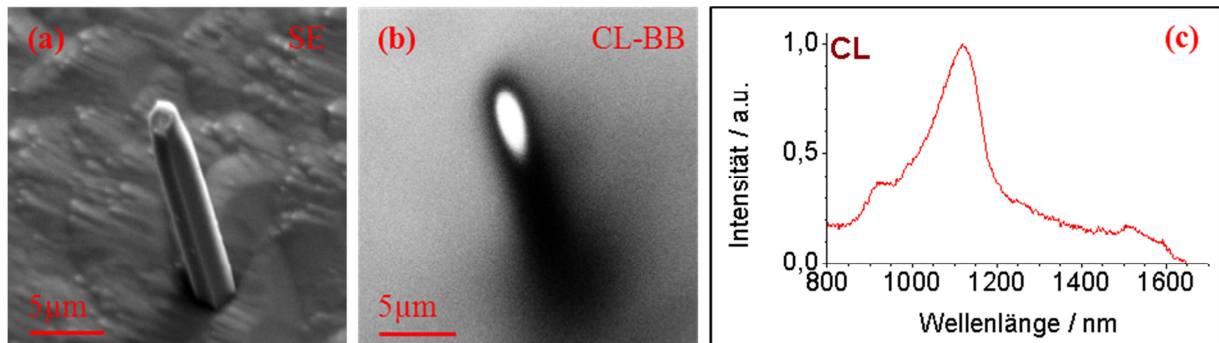


Abb. 4.5: Sekundärelektronenbilddaufnahme (SE) des 3 μm dünnen Si_3N_4 -Stabes (a) mit zugehöriger CL-Intensitätsverteilung der Si-BB-Emission (b) und CL-Spektrum (c) aus dem Zentrum des Si_3N_4 -Stabes

Die in Abb. 4.5 (c) dargestellte CL-Messung wurde im Zentrum des 3 μm dünnen Si_3N_4 -Stabes (Abb. 4.5 (a)) aufgenommen und zeigt die Si-BB-Emission. Zusätzlich Emissionen treten bei 1,32 eV und 0,98 eV auf. Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, wird diese Lumineszenz von den Si_3N_4 -Wänden aufgrund von Elektronenstreuung emittiert. Die geringere Intensität der Si_3N_4 bezogenen Lumineszenz am dünnen Stab, im Vergleich zum dicken Stab, kann mit der geringeren Si_3N_4 -Wandstärke begründet werden.

Die Intensitätsverteilung der Si-BB-Emission im und um den dünnen Stab ist in Abb. 4.5 (b) dargestellt. Die Intensität der Si-BB-Emission ist im Zentrum des Stabes viel höher als im umgebenden Siliziummaterial. Diese erhöhte Si-BB-Emission ist kein Einzelfall sondern wurde auch an vielen anderen dünnen Si_3N_4 -Stäben beobachtet. Der Effekt kann mithilfe der unterschiedlichen Brechungsindizes von Silizium und Siliziumnitrid im untersuchten Wellenlängenbereich und der röhrenartigen Stabstruktur erklärt werden. Das sich im Kern des Stabes befindende Silizium hat einen höheren Brechungsindex als die umgebende Si_3N_4 -Schale. Dadurch erhält der Si_3N_4 -Stab die Eigenschaft eines Lichtleiters. Die Emission kann demzufolge hauptsächlich entlang der Röhren- bzw. Stabachse erfolgen. Man könnte demnach von einer “optischen Einsperrung” (confinement) sprechen. Die im Siliziumkern mittels Elektronenstrahl generierten Elektron-Loch-Paare werden durch die passivierende und isolierende Wirkung des Siliziumnitrids im Siliziumkern lokalisiert. Der Ladungsträgerdiffusionsprozess

ist demzufolge auf den Siliziumkern des Stabes räumlich limitiert und die Minoritätsüberschussladungsträgerdichte erhöht. Die vergrößerte Ladungsträgerdichte trägt zu einer höheren strahlenden Rekombinationsrate (Gln. 3-12) bei.

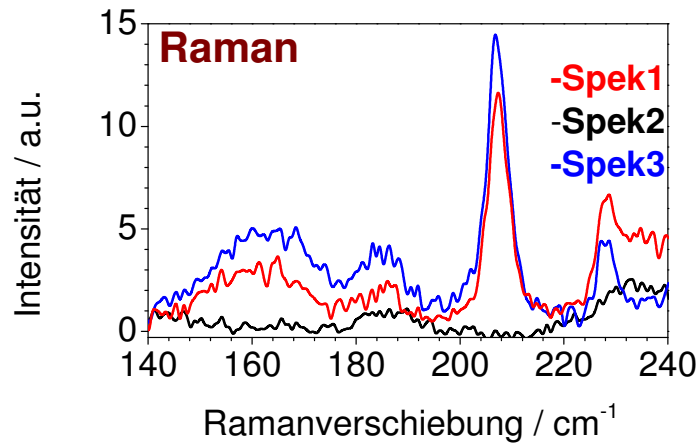


Abb. 4.6: Mikro-Raman-Spektren vom dünnen Si_3N_4 -Stab zeigen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Modifikation; (Messpositionen: Zentrum vom Stab (Spek1), weit entfernt vom Stab (Spek2), Si_3N_4 -Rand und Stab umgebendes Silizium (Spek3))

Auch die Mikro(μ)-Raman-Messtechnik verifiziert den Siliziumkern im Si_3N_4 -Stab. Raman-Spektren wurden im Zentrum (Abb. 4.6 Spek1, Abb. 4.7 Spek1) des dünnen Si_3N_4 -Stabes (Siliziumkern) und auf der umgebenden Si_3N_4 -Schale (Abb. 4.6 Spek3, Abb. 4.7 Spek3) aufgenommen. Obwohl das im Siliziumkern gemessene Spektrum hauptsächlich Silizium Emissionen zeigt, sind auch Si_3N_4 bezogene Peaks erkennbar. Die Ursache liegt im geringen Durchmesser des dünnen Si_3N_4 -Stabes und der Lichtstreuung des Anregungsstrahls. Analog können im auf dem Si_3N_4 -Rand gemessenen Spektrum Beiträge des umgebenden Siliziums beobachtet werden. Das Siliziumreferenzspektrum (Abb. 4.6 Spek2, Abb. 4.7 Spek2) wurde im selben Korn, aber mehrere 10 μm entfernt, vom Stab aufgenommen. Alle Spektren zeigen die Silizium bezogene Raman-Linie bei ca. 523 cm^{-1} . Weiterhin treten im Si_3N_4 -Randspektrum (Abb. 4.6 Spek3) sowie im Siliziumkern aufgenommenen Spektrum (Abb. 4.6 Spek1) Peaks bei 165 cm^{-1} , 185 cm^{-1} , 207 cm^{-1} und 229 cm^{-1} auf. Die drei zuletzt genannten Emissionen klassifizieren den Si_3N_4 -Rand als die Modifikation $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [50]. Diese (185 cm^{-1} - und 207 cm^{-1} Peaks) sind auf dem Si_3N_4 -Rand emissionsstärker.

Die Intensität des Siliziumpeaks im Raman-Spektrum (Abb. 4.7) erscheint im Si_3N_4 -Kern höher als im umgebenden Silizium. Die Begründung der starken Si-BB-Kathodolumineszenz (confinement) kann auch hier analog angeführt werden. Die hohe Raman-Intensität könnte demzufolge durch die Licht leitenden Eigenschaften des Siliziumkerns mit umgebender Siliziumnitridschale hervorgerufen werden.

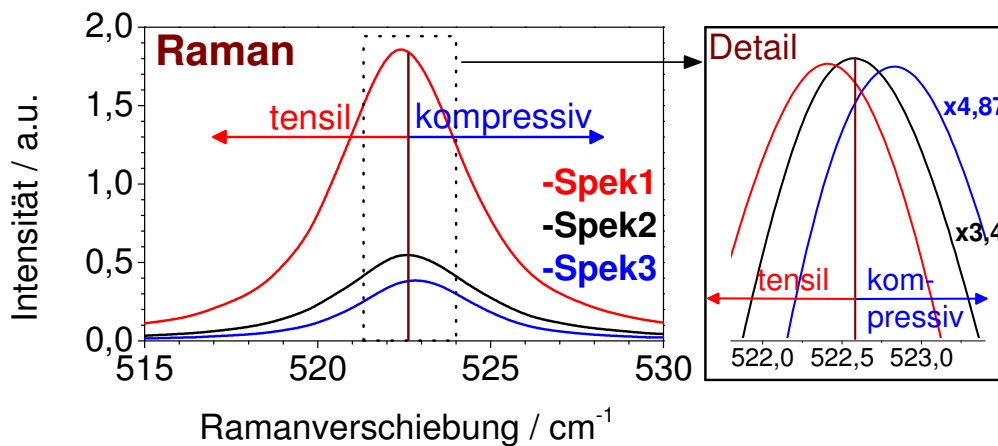


Abb. 4.7: Mikro-Raman-Spektren des dünnen Si_3N_4 -Stabs charakterisieren Spannungszustand des Siliziumgitters; (Messpositionen: Si-Kern vom Stab (Spek1), weit entfernt vom Stab (Spek2), Si_3N_4 -Rand und Stab umgebendes Silizium (Spek3))

Die EBIC-, CL-, EDX- und Raman-Messungen bestätigen die Existenz eines Siliziumkerns in Si_3N_4 -Stäben. Die Raman-Spektren zeigen, dass es sich um $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ handelt. Die Verspannung des Siliziumgitters ist zentraler Aspekt des nächsten Kapitels.

4.2.2 Residuale Stressverteilung an Si_3N_4 -Stäben

Anhäufungen von Versetzungen um Si_3N_4 -Stäbe (Abb. 4.3 (b)) deuten auf Verspannungen des Siliziumgitters hin. Um den Verspannungszustand des Siliziumgitters näher zu charakterisieren wurden μ -Raman-Messungen durchgeführt [35]. Schwerpunkt ist die Stressverteilung am dünnen Si_3N_4 -Stab (Abb. 4.7). Messungen an dickeren Si_3N_4 -Stäben zeigten ein analoges Stressverhalten [51]. Die verschiedenen Spektren (Abb. 4.7) zeigen Verschiebungen des Silizium bezogenen Raman-Peaks. Während die Siliziumemission aus dem Siliziumkern zu geringeren Wellenzahlen verschoben ist, weist der Peak aus der unmittelbaren Umgebung des Stabes eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen, bezogen auf das Referenzspektrum

Abb. 4.7 Spek2 (aufgenommen in einiger Entfernung zum Stab), auf. Demzufolge konnte für den Siliziumkern eine tensile Verspannung von 87,5 MPa und für die unmittelbare Stabumgebung eine kompressive Verspannung von 94,8 MPa berechnet werden.

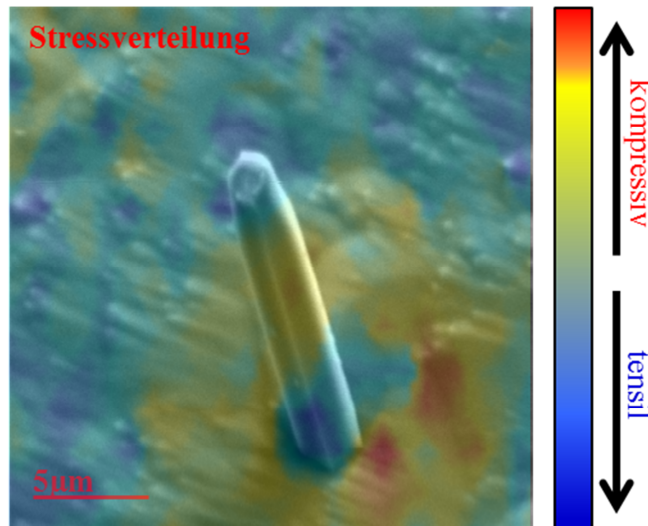


Abb. 4.8: SE-Bild des dünnen Si_3N_4 -Stabes graphisch überlagert mit lateraler Stressverteilung (Raman-Messung) zeigt radialsymmetrische, kompressive Verspannung des Siliziumgitters um Si_3N_4 -Stab und tensil verspannten Siliziumkern

Die laterale Stressverteilung (Abb. 4.8) wurde mit μ -Raman-Messungen charakterisiert. Die Verteilung des Spannungszustandes zeigt ein kompressives und radialsymmetrisches Verhalten um den dünnen Si_3N_4 -Stab. Der Siliziumkern erscheint als blau dargestellter und somit tensil verspannter Zustand.

Die Effekterklärung ist in der Unterschiedlichkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Silizium und Siliziumnitrid zu finden. Nach der Si_3N_4 -Bildung bei hohen Temperaturen und während des Abkühlprozesses verringert sich der Abstand der Gitteratome im Silizium- und im $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Gitter. Die Höhe der Volumenreduktion wird durch den Ausdehnungskoeffizienten bestimmt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [52] ist im relevanten Temperaturbereich geringer als der von Silizium [53] (siehe Anhang Abb. A 3). Das führt zu einem stärkeren Zusammenziehen des Siliziums während der Abkühlphase im Vergleich zum Si_3N_4 -Stab. Die Folge ist eine kompressive Verspannung des Siliziumgitters in der

Umgebung des Si_3N_4 -Stabes. Das stärkere Schrumpfen des Siliziumkerns im Vergleich zur Si_3N_4 umgebenden Schale führt hingegen zu einer tensilen Verspannung des Si-Kerns.

4.2.3 Wechselwirkung zwischen metallischen Verunreinigungen und Si_3N_4 / SiC

In mc-Siliziumblöcken, hergestellt mit dem Blockgussverfahren, ist im Allgemeinen eine hohe Metallverunreinigungskonzentration von bis zu 10^{15} cm^{-3} nachweisbar [54], [55]. Der Kappenbereich weist eine hohe Metallverunreinigungskonzentration auf. Auch Si_3N_4 -Partikel und damit verbunden SiC-Ausscheidungen sind hauptsächlich im oberen Bereich des mc-Siliziumblockes lokalisiert.

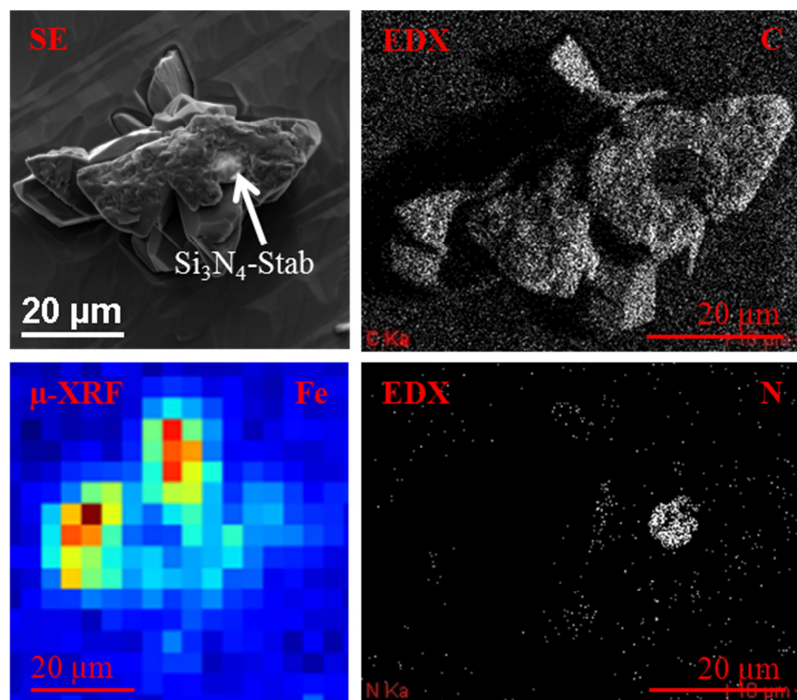


Abb. 4.9: Eisen- (Fe), Kohlenstoff- (C) und Stickstoffverteilung (N) am Si_3N_4 -Stab mit SiC-Cluster gemessen mit $\mu\text{-XRF}$ (Fe), EDX (C , N) und SE

Mikro(μ)-XRF-Messungen zeigen einen räumlichen Zusammenhang zwischen metallischen Verunreinigungen und den Nitrid- bzw. Karbidausscheidungen. Die räumlich gering aufgelöste $\mu\text{-XRF}$ Messung zeigt das Vorhandensein von Eisen an einem Si_3N_4 -Stab, der von einem SiC-Cluster umgeben ist (Abb. 4.9). Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Buonassisi et

al. [56] veröffentlicht. Die Autoren fanden Eisen an Si_3N_4 -Stäben und SiC-Clustern und identifizierten die chemische Natur als FeSi_2 .

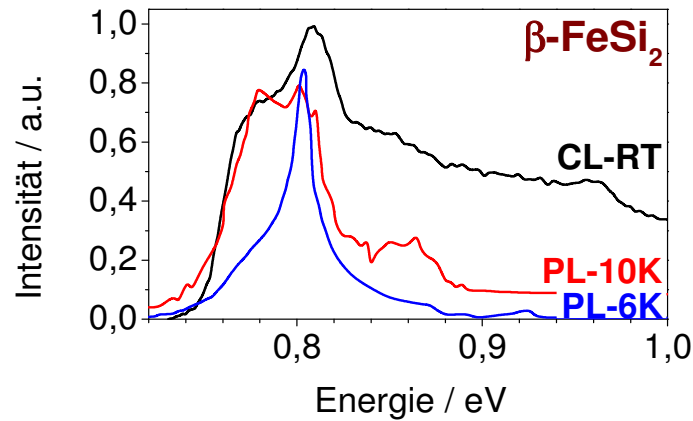


Abb. 4.10: Vergleich Kathodolumineszenzspektrum an $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Ausscheidung (CL-RT) mit FeSi_2 -Photolumineszenzspektren (PL) aus Literatur [57]

Der $\beta\text{-FeSi}_2$ -Polymorph des FeSi_2 hat eine charakteristische Lumineszenz im nahen Infrarotbereich (NIR). Eine dem Wellenlängenbereich entsprechende Emission wurde an Si_3N_4 -Stäben und SiC-Clustern mithilfe der Kathodolumineszenztechnik gefunden (Abb. 4.10). Dabei soll keineswegs behauptet werden, dass die CL-Emission im NIR durch $\beta\text{-FeSi}_2$ hervorgerufen wird. Eisensilizid wird lediglich als mögliche Ursache aufgeführt, da FeSi_2 -Präzipitate an Si_3N_4 - und SiC-Ausscheidungen ein häufig beobachtetes Phänomen sind. Die räumliche Koexistenz der drei zuvor genannten Spezies (SiC, Si_3N_4 und FeSi_2) ist ein Argumentationsaspekt des folgenden Kapitels.

4.3 Diskussion Si_3N_4 -Entstehung

Für viele Wissenschaftler mit Forschungsschwerpunkt mc-Si gibt es keinen Zweifel an der Entstehung von Si_3N_4 -Ausscheidungen in der Siliziumschmelze durch die beträchtliche Präzipitatgröße und der Homogenität der Si_3N_4 -Ausscheidungen. Ein detailliertes Verständnis zur Entstehung existiert jedoch nicht. Die präsentierten Resultate können die Entstehung in der festen Siliziumphase nicht ausschließen weil:

- Die beobachteten Si_3N_4 -Einschlüsse sind keinesfalls homogene Strukturen sondern Silizium beinhaltende Si_3N_4 -Röhren. Die Inhomogenität und Form ist kaum begründbar mit einer Entstehung in der Siliziumschmelze.
- Die zufällige Orientierung der Röhren in Bezug zur Kristallisationsfront ist ein weiterer Indikator für ein Si_3N_4 -Wachstum in der festen Siliziumphase [44].
- Der tensile Spannungszustand des Siliziumkerns in den Röhren deutet auf eine Entstehung in der festen Siliziumphase hin.
- Literaturdaten zeigen, dass eine Eisenkontamination in Silizium zu einem ausgeprägten Nitridwachstum in der festen Siliziumphase, deutlich unterhalb der Siliziumschmelztemperatur, führt [58].

Diese kurz angerissenen Gründe können für ein Si_3N_4 -Wachstum außerhalb der flüssigen Phase herangezogen werden und werden nachfolgend diskutiert.

Experimente zum Nitridwachstum an mit Eisen (interstitiell) kontaminiertem Siliziumpulver in einer Stickstoffatmosphäre zeigen ein Si_3N_4 -Wachstum unterhalb der Siliziumschmelztemperatur [58]. Die in [58] beschriebenen Experimente deuten auf eine katalytische Wirkung des Eisens auf das Nitridwachstum hin. Die Wachstumsrate von Si_3N_4 konnte beispielsweise durch Zugabe von 55 ppmw Eisen auf das Dreifache erhöht werden, im Vergleich zum Si_3N_4 -Wachstum in reinem Silizium. Si_3N_4 -Stäbe sind hauptsächlich im Kappenbereich des mc-Siliziumblockes anzutreffen. Segregationsbedingt zeichnet sich der Kappenbereich durch eine hohe Metall- und Stickstoffkonzentration aus [54], [55]. Im Kappenbereich liegen demnach alle notwendigen Ausgangsstoffe (Eisen, Stickstoff und Silizium) für eine Eisen unterstützte Nitridbildung in der festen Siliziumphase vor. Kapitel 4.2.3 und [56] bestätigen das räumlich gemeinsame Auftreten von Fe- bzw. FeSi_2 -Ausscheidungen und Si_3N_4 -Stäbe. Der reaktionsbeschleunigende Einfluss von Eisen auf die Nitridbildung in der festen Siliziumphase wird auf die Existenz von flüssigen FeSi_x -Verbindungen im festen Silizium zurückgeführt [59]. Flüssige FeSi_x -Tröpfchen besitzen eine höhere Stickstofflöslichkeit als Silizium. Das in den Experimenten an Si_3N_4 -Ausscheidungen nachgewiesene FeSi_2 ist oberhalb von 1212 °C flüssig und könnte demnach als Keim für das Nitridwachstum fungieren. Im Gegensatz dazu existieren in der Siliziumschmelze keine Metallsilizid bezogenen Nukleationszentren. Die Schmelze besteht aus in flüssigem Silizium gelösten Metallen. Die Bildung von Nukleationskernen in der Form von Metallsiliziden ist demnach unwahrscheinlich. Da die Metallkonzent-

ration in der Siliziumschmelze sehr gering ist, wird es auch keinen beachtlichen katalytischen Einfluss der gelösten Metalle auf das Si_3N_4 -Wachstum geben.

Die physischen Ausmaße eines Si_3N_4 -Stabes liegen bei mehreren hundert Mikrometern in der Länge. Der Durchmesser verringert sich über der Stablänge (konisch) und bewegt sich typischerweise im Bereich von einigen Mikrometern. Das Si_3N_4 -Entstehungsmodell beinhaltet flüssige FeSi_x -Tröpfchen als Nukleationskerne in der heißen aber festen Siliziummatrix ($T > 1212^\circ\text{C}$). Für den Siliziumkern im Si_3N_4 -Stab wird angenommen, dass der Siliziumkern durch das Seitenverhältnis (Länge zu Durchmesser) des Stabes nicht aus der konischen Si_3N_4 -Röhre entweichen kann. Ein Si_3N_4 -Röhre/Siliziumkern-Wachstum in der Schmelze würde unter der genannten Annahme einen kompressiv verspannten Siliziumkern im Si_3N_4 -Stab erzeugen, weil flüssiges Silizium im Vergleich zu festem eine höhere Dichte hat. Raman-Messungen zeigen einen tensil verspannten Si-Kern (Kapitel 4.2.2). Als Ursache kann ein größerer linearer Ausdehnungskoeffizient ε von festem Silizium zu festem $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\varepsilon_{\text{Si}} > \varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) unterhalb der Siliziumschmelztemperatur genannt werden (siehe Anhang Abb. A 3). Dadurch ist die Volumenreduktion des Siliziumkerns in der Röhre stärker als die Volumenreduktion der umgebenden Si_3N_4 -Schale und eine Dehnung des Siliziumgitters (Siliziumkern) findet während der Abkühlphase statt.

Eine weitere Möglichkeit des Si_3N_4 -Wachstums ist die Entstehung an der fest-flüssig Phasengrenze. Eine Folge des Wachstums an der fest-flüssig Phasengrenze wäre eine präferenzielle Ausrichtung der langen Stabachse in Bezug auf die Richtung der Kristallisation. Eine Vorzugsrichtung der Si_3N_4 -Röhren konnte in den Untersuchungen nicht festgestellt werden. Wie auch von anderen Autoren publiziert wurde [44], liegt die Schlussfolgerung nahe, dass ein Si_3N_4 -Wachstum nicht an der Kristallisationsfront geschieht.

Im Folgenden wird qualitativ gezeigt, dass der Transportmechanismus der Stickstoffdiffusion zu Si_3N_4 -Röhren in der festen Siliziumphase führen kann. Dazu wurde angenommen:

- Der Si_3N_4 -Stab ist ein homogener Zylinder (Durchmesser: $10\text{ }\mu\text{m}$; Länge: 1 mm).
- Ein Si_3N_4 -Zylinder dieser Dimension benötigt $4 \cdot 10^{15}$ Stickstoffatome welche vom Si_3N_4 -Stab umgebenden Siliziummaterial bereitgestellt werden.
- Der Entstehungsort des Stabes liegt im Mittelpunkt einer fiktiven Kugel, welche die Anzahl der Stickstoffatome enthält, die für die Bildung des Si_3N_4 -Stabes benötigt werden (siehe Anhang Abb. A 4).

Die im Siliziumgitter enthaltene Stickstoffkonzentration bestimmt den Radius der fiktiven Kugel. Die Abschätzung der Stickstoffkonzentration in festem Silizium soll über die Stickstofflöslichkeit in Silizium erfolgen. Da zum jetzigen Zeitpunkt keine detaillierten Literaturangaben über die Stickstofflöslichkeit in festem Silizium vorliegen, kann der Radius der fiktiven Kugel R_K nur für die zwei Extremfälle:

- Raumtemperatur RT (Stickstofflöslichkeit: $4,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [60]): $R_K = 0,6 \text{ cm}$
 - hohe Temperatur von ca. $1410 \text{ }^\circ\text{C}$ (Stickstofflöslichkeit: $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [61]): $R_K = 0,13 \text{ cm}$
- berechnet werden. Demzufolge müssen die Stickstoffatome eine Strecke von $0,13 \text{ cm}$ bzw. $0,6 \text{ cm}$ durch Diffusion zurücklegen, damit der Si_3N_4 -Stab in der festen Siliziumphase entstehen kann. An diesem Punkt müssen Annahmen über den zeitlichen Verlauf des Nitridwachstums getroffen werden, welcher oberhalb der FeSi_2 -Schmelztemperatur ($1212 \text{ }^\circ\text{C}$) stattfinden soll. In diesem Zeitintervall (ca. $1200 \text{ }^\circ\text{C} < T < \text{ca. } 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) müssen die Stickstoffatome zum Mittelpunkt der gedachten Kugel diffundieren können. Die zeitliche Abhängigkeit t des Diffusionsweges x_N wird mit Gln. 4-1 beschrieben. D_N bezeichnet den Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Silizium.

$$x_N = \sqrt{2 \cdot D_N \cdot t} \quad \text{Gln. 4-1}$$

Das Zeitfenster t , in dem die Temperatur des Kappenbereiches oberhalb von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ und unterhalb von $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt beträgt $5 - 10$ Stunden (siehe Anhang Abb. A 5). Stickstoffatome haben bei großen Temperaturen einen Diffusionskoeffizienten von $D_N = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [62]. Daher können Stickstoffatome eine Strecke von $0,5 \text{ cm}$ (10 h) bzw. $0,4 \text{ cm}$ (5 h) durch Diffusion zurücklegen. Es ist ersichtlich, dass der mittlere Diffusionsweg in der gleichen Größenordnung wie der Radius der fiktiven Kugel R_K liegt. Die Stickstoffdiffusion in der festen Siliziumphase stellt daher keinen limitierenden Faktor für das Si_3N_4 -Stabwachstum im festen Silizium bei hohen Temperaturen dar.

Die Entstehung von Si_3N_4 -Stäben durch Diffusion in der festen Siliziumphase schließt Si_3N_4 -Agglomerationen nahezu aus. Der für das Si_3N_4 -Wachstum benötigte Stickstoff muss sich in der unmittelbaren Umgebung des Präzipitatenstehungsortes (hier: fiktive Kugel) befinden. Außerdem muss der Stickstoff in einem begrenzten Zeitfenster zum Wachstumsort diffundieren können. Ist die Umgebung erschöpft bzw. das Zeitfenster geschlossen, endet das Wachstum. Eine Anhäufung von Stäben an einer Position würde zu einer Stickstofferschöpfung im

umgebenden Volumen führen. Infolgedessen erlaubt das Diffusionsmodell in der festen Phase das Vorkommen separat “großer“ Si_3N_4 -Stäbe. Das Vorkommen einer stark limitierten Anzahl kleiner Si_3N_4 -Stäbe in räumlicher Nähe ist auch durch das Modell begründbar. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass Si_3N_4 -Stäbe einzeln auftreten. Nur in seltenen Fällen war eine Anzahl kleiner Si_3N_4 -Stäbe in einer räumlichen Nähe beobachtbar. Ferner konnten keine Überlagerung oder eine direkte “nebenan“-Positionierung von großen Si_3N_4 -Stäben beobachtet werden. Ein Wachstum in der Siliziumschmelze schließt hingegen Si_3N_4 -Agglomerationen nicht aus.

Das Wachstum von Si_3N_4 -Stäben in der flüssigen Siliziumphase beinhaltet das Absinken der entstandenen Si_3N_4 -Ausscheidungen an die flüssig-fest Kristallisationsfront und die anschließende Integration in die Siliziummatrix. Dies bedeutet eine Störung der Kristallisationsfront. “Kerben“ an der Phasengrenze oder Verwirbelungen des flüssigen Siliziums sind denkbar. Die Störung des Kristallisationsprozesses begünstigt die Entstehung neuer Körner und damit verbunden das Auftreten von Korngrenzen. Die Untersuchungen zeigten keine Verknüpfung zwischen Korngrenzen und Si_3N_4 -Ausscheidungen. Auch konnten in der Literatur keine Hinweise auf Korrelationen zwischen Korngrenzen und Si_3N_4 -Stäbe gefunden werden.

Die hier vorgestellten Messungen und die daraus möglichen Interpretationen zeigen, dass das Wachstum von Si_3N_4 -Stäben in der festen Siliziumphase nicht ausgeschlossen werden kann.

4.4 Kapitelzusammenfassung

Si_3N_4 -Stäbe stellen häufig Ansatzpunkte für die Nukleation von SiC-Ausscheidungen dar. SiC-Präzipitate (Filamente) können Kurzschlüsse in der Solarzelle erzeugen. Das grundlegende Problem der SiC bezogenen Kurzschlüsse ist demnach das Auftreten der Si_3N_4 -Stäbe. Daher wurden in diesem Kapitel insbesondere Si_3N_4 -Stäbe untersucht. Folgende neue Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- Si_3N_4 -Stäbe können einen Siliziumkern beinhalten.
- Der Siliziumkern im Si_3N_4 -Stab befindet sich in einem tensilen Spannungszustand.
- Das Si_3N_4 umgebende Silizium ist kompressiv verspannt.
- Um den Si_3N_4 -Stab herrscht eine radiale Stressverteilung.

- Eine vermehrte Versetzungsbildung in der Umgebung von Si_3N_4 -Stäben konnte beobachtet werden.
- Die Modifikation von Siliziumnitrid wurde als $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ermittelt.
- Si_3N_4 -Partikel können durch ihre CL-Emission nachgewiesen werden.

Des Weiteren konnten folgende Erkenntnisse bestätigt werden:

- Es treten SiC-Filamente, SiC-Cluster und Si_3N_4 -Stäbe in mc-Silizium auf.
- Si_3N_4 -Stäbe haben eine hexagonale Form und einen Durchmesser von wenigen Mikrometern bis mehreren 10 Mikrometern.
- Si_3N_4 -Stäbe treten zumeist einzeln auf (keine Agglomerationen).
- Es konnten keine Korrelationen zwischen Korngrenzen und Si_3N_4 -Stäbe gefunden werden.
- Es konnte an den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Ausscheidung Eisensilizid nachgewiesen werden.

Die Entstehung von Si_3N_4 -Stäben in der festen Siliziumphase wurde auf Grundlage neuer experimenteller Erkenntnisse (Kapitel 4.2) und Literatur (siehe Kapitel 4.3) diskutiert.

Weiterhin gibt es folgende offene Aspekte:

- Das Si_3N_4 -Wachstum in der festen Siliziummatrix sollte Korrelationen zwischen dem Siliziumkorn und der Si_3N_4 -Orientierung hervorrufen.
- Modellexperimente im Temperaturbereich zwischen $1200\text{ °C} < T < 1400\text{ °C}$ an gezielt Eisen verunreinigten mc-Silizium in einer Stickstoffatmosphäre könnten die Frage nach dem Si_3N_4 -Wachstum in der festen Siliziumphase klären.

Kapitel 5

Dünne Siliziumschichten

Die Defektcharakterisierung von dünnen Siliziumschichten auf Glas der Firma CSG-Solar wurde unter anderem mithilfe der EBIC-Technik durchgeführt [63]. Abb. 5.1 stellt den Probenaufbau dar. Um Defekte der Si-Schicht mit der EBIC-Technik charakterisieren zu können, wurde die Resin-Schicht der Oberseite mit Aceton in einem Ultraschallbad entfernt und anschließend die “Crater” und “Dimple” kontaktiert.

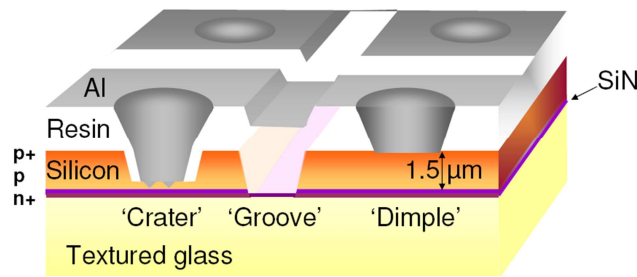


Abb. 5.1: Aufbau der untersuchten Silizium Dünnschichtsolarzelle auf Glas (CSG-Solar)

5.1 Experimentelle Erkenntnisse

Abb. 5.2 (a) stellt ein gemessenes Sekundärelektronenbild SE der CSG-Probe dar. Es sind kugelförmige Oberflächenstrukturen erkennbar. Die Kontraste der SE-Messung werden von der Texturierung des Substrates (“Textured glass“ Abb. 5.1) hervorgerufen.

Abb. 5.2 (b) stellt die laterale Verteilung des EBIC-Stromes dar. Es ist erkennbar, dass die EBIC-Kontraste dem Oberflächenkontrast des SE-Bildes Abb. 5.2 (a) ähneln. Es können keine Kontraste von rekombinationsaktiven Defekten wie Korngrenzen, Versetzungen oder Präzipitate in der EBIC-Messung beobachtet werden, da die starke Rauigkeit der Oberfläche den EBIC-Kontrast bestimmt. Die Anwendung gängiger Modelle wie z.B. [64] zur Charakterisierung der Defekte sind demzufolge nicht möglich. Um dennoch Aussagen über Defekte treffen

zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Sammlungseffizienz ermittelt (Abb. 5.3). Um den Einfluss der starken Oberflächenrauigkeit auf die Messposition zu verringern, wurde die EBIC-Sammlungseffizienz über eine Fläche von 0,5 mm x 0,5 mm gemittelt.

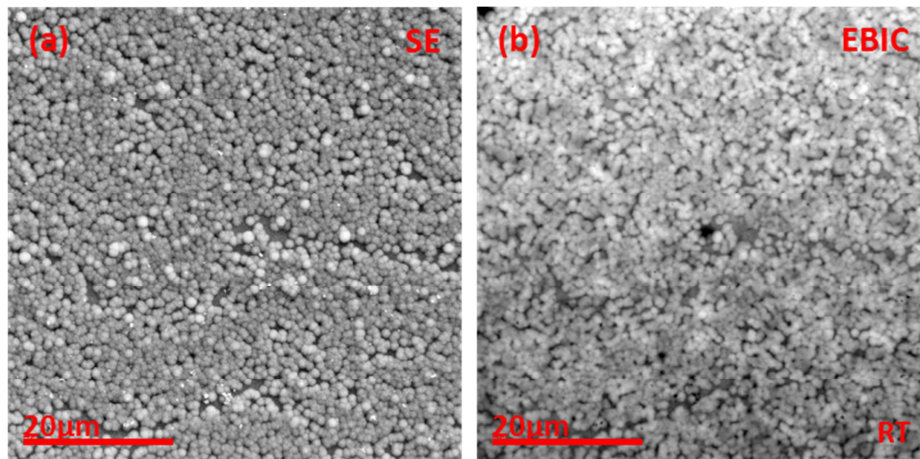


Abb. 5.2: SE-Bild der Probenoberfläche (a) und EBIC-Messung (b) bei $E_B = 15$ kV zeigen kreisförmige Kontraste

Abb. 5.3 (a) zeigt einen Anstieg der EBIC-Sammlungseffizienz bei Temperaturerhöhung. Die EBIC-Sammlungseffizienz hängt von der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ab. Ein Anstieg der EBIC-Sammlungseffizienz bei Temperaturerhöhung bedeutet eine Erhöhung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer. Unter Verwendung des Shockley-Read-Hall-Modells, können Rückschlüsse auf die energetische Lage der Rekombinationszentren geschlossen werden. Abb. 5.3 (b) zeigt eine qualitative Darstellung der Shockley-Read-Hall-Lebensdauer (Gln. 3-16) in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Trapenergien. Es ist ersichtlich, dass das Temperaturverhalten der EBIC-Sammlungseffizienz von der Rekombination über flache Trappzustände $|E_T - E_L| = \{0,05 \text{ eV}; 0,1 \text{ eV}\}$ dominiert wird. Unter der Annahme, dass flache Trappzustände von Versetzungen hervorgerufen werden [65], bestimmen demnach Versetzungen die Rekombinationseigenschaften der Schicht. Das bedeutet auch, dass die Rekombination über tiefe Trappzustände, meist durch Metallkontamination hervorgerufen, eine untergeordnete Rolle spielt. Aus [64] kann dadurch eine Verunreinigungskonzentration an Versetzungen von weniger als 10^6 cm^{-1} angenommen werden. Um genauere Aussagen über Verunreinigungskonzentrationen treffen zu können, müssten Kontrastuntersuchun-

gen an einzelnen Versetzungen erfolgen. Einzelne Versetzungen sind aufgrund der starken Oberflächenstruktur im EBIC-Bild nicht erkennbar.

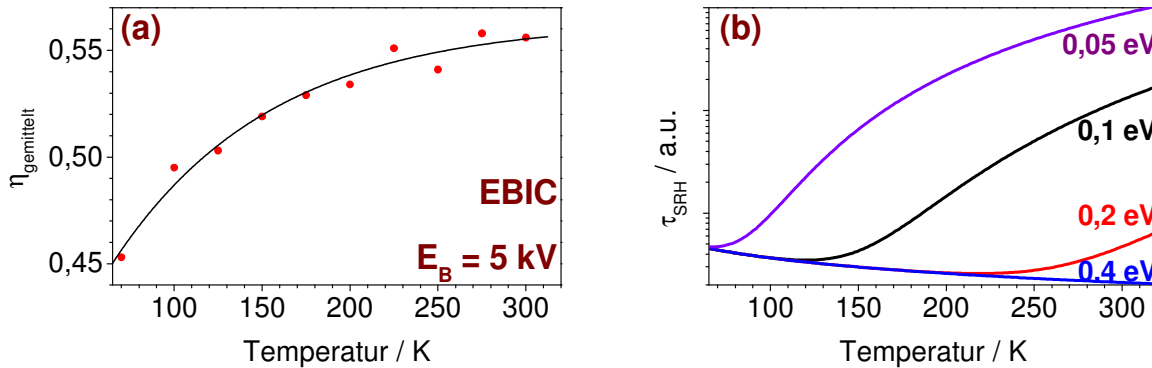


Abb. 5.3: (a): Temperaturabhängigkeit der EBIC-Sammlungseffizienz (η wurde auf einer $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ Fläche gemittelt); (b): Temperaturabhängigkeit der Shockley-Read-Hall-Lebensdauer in p -dotiertem Silizium und Trapenergien $|E_T - E_L| = \{0,05 \text{ eV}; 0,1 \text{ eV}; 0,2 \text{ eV}; 0,4 \text{ eV}\}$ mit Parametern: $\sigma_n = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ [66]; $n_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $N_T = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

5.2 Kapitelzusammenfassung

Die untersuchten Siliziumschichten zeigten folgende Charakteristika:

- starke Oberflächenrauigkeit
- Kontraste in der lateralen EBIC-Stromverteilung werden durch Oberflächenrauigkeit hervorgerufen
- keine einzelnen Rekombinationskontraste von Versetzungen oder Korngrenzen erkennbar
- Rekombination erfolgt hauptsächlich über flache Trapzustände

Quantitative Aussagen konnten kaum getroffen werden. Beispielsweise sind tiefenabhängige EBIC-Sammlungseffizienzmessungen zur Ermittlung der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge (Abb. 3.7) aufgrund der geringen Schichtdicken nicht möglich. Daher werden in Kapitel 9 Simulationen zur Ermittlung von Diffusionslänge und Diffusionskoeffizient mit der EBIC-Technik in dünnen Schichten diskutiert.

Kapitel 6

Germanium

Germanium stellt ein vielversprechendes Modellmaterial zur Untersuchung von Kristallisationsmechanismen anstelle von Silizium dar, da es eine geringere Schmelztemperatur (938 °C) als Silizium (1414 °C) besitzt. Ziel der Untersuchungen war die Defektcharakterisierung in Germanium mit den aus der Siliziumtechnologie bekannten Untersuchungsmethoden EBIC, CL und PL (Kapitel 3.6).

6.1 Experimentelle Erkenntnisse

Es wurde n-dotiertes VGF-Germanium [67] (Kapitel 3.2) und polykristallines Germanium [25] untersucht. Informationen zur Probenpräparation und dem Messaufbau sind in [25] dargestellt.

6.1.1 EBIC

Abb. 6.1 zeigt eine Sekundärelektronenbildaufnahme SE (a), EBIC-Messungen bei 80 K (b) und Raumtemperatur (RT) (c) an identischer Probenposition. Im SE-Bild sind folgende Strukturen erkennbar:

- linienartige Ätzstrukturen
- Ätzgruben

Es wird angenommen, dass die linienartigen Ätzstrukturen durch selektives Ätzen der Korngrenzen entstehen. Dadurch wird die Anordnung der Germaniumkörner ersichtlich. Korngrenzen, zum Teil erkennbar durch ihre Rekombinationsaktivität (dunkle Linien) in den EBIC-Messungen (Abb. 6.1 (b), (c)), korrelieren in Position und Form mit den linienartigen Ätzstrukturen. Die in Abb. 6.1(a) sichtbaren Ätzgruben könnten von Versetzungen erzeugt werden. Nur eine geringe Anzahl der Ätzgruben (Abb. 6.1 (a)) zeigt an gleicher Position einen EBIC-Kontrast (Abb. 6.1 (b), (c)). Die EBIC-Messungen können demnach ähnlich wie in

mc-Silizium [34], [68] zur Untersuchung der Kornstruktur des Germaniums verwendet werden. Unterschiede zu EBIC-Messungen an mc-Silizium treten in der geringeren Auflösung der Korngrenzen bei RT-EBIC (Abb. 6.1 (c), Abb. 6.3 (a)) auf. Zum Teil ist der EBIC-Strom an der Korngrenze ähnlich dem Korninneren. Das Innere der Körner zeigt bei RT einen Gradienten des EBIC-Stromes. Die für Silizium typischen punktförmigen Kontraste, welche durch Versetzungen verursacht werden, wurden nicht in der Art [34], [68] in Germaniumproben gemessen. Bei $T = 80\text{ K}$ (Abb. 6.1 (b), Abb. 6.3 (b)) zeigen alle Korngrenzen im Vergleich zu Raumtemperatur einen EBIC-Kontrast > 0 . Es sind außerdem linienartige EBIC-Kontraste bei 80 K (Abb. 6.1 (b)) in den Körnern erkennbar, welche nicht mit Ätzstrukturen in Abb. 6.1 (a) korrelieren.

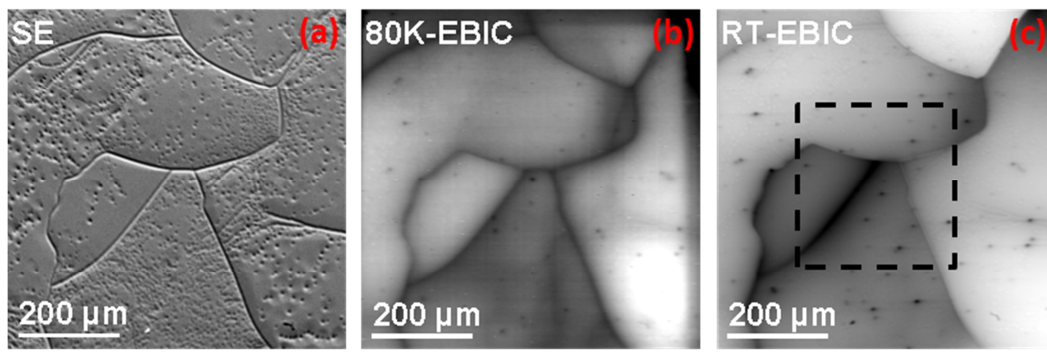


Abb. 6.1: SE- (a) und EBIC-Messungen bei 80 K (b) und Raumtemperatur (c) an einer Germaniumprobe; gestricheltes Rechteck in (c) markiert CL-Messposition für Abb. 6.3

6.1.2 Lumineszenzuntersuchungen

Die Lumineszenzuntersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Photolumineszenzspektren (Abb. 6.2 (a)) wurden an verschiedenen Messpositionen aus Abb. 6.3 (c) im Energiebereich des Germanium Band-Band-Überganges gemessen. Es sind zwei Hauptemissionen bei 0,74 eV und 0,8 eV erkennbar. Unter Berücksichtigung der Bandstruktur des Germaniums (Abb. 6.2 (b)) wird der 0,8 eV-Peak dem direkten Übergang ($E_{\Gamma} = 0,8\text{ eV}$) und die Emissionen beginnend ab 0,62 eV bis 0,74 eV dem indirekten Übergang ($E_{\text{Gap}} = 0,66\text{ eV}$) zugeordnet. Die indirekte Rekombination benötigt die Phonon-Photon-Wechselwirkung ($E_{\text{Phonon}} = 37\text{ meV}$ bei RT). Schematisch sind der direkte und indirekte Übergang in Abb. 6.2 (b) als 1 (direkt) und 2 (indirekt) dargestellt.

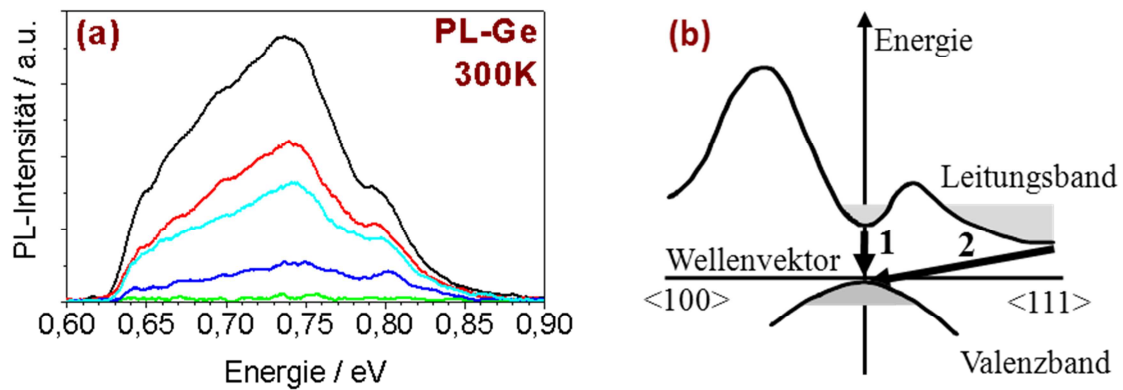


Abb. 6.2: (a): PL-Spektren an Germanium von verschiedenen Probenpositionen; (b): Bandstruktur von Germanium [69] mit direktem (1) und indirektem Übergang (2) zwischen Leitungs- und Valenzband

Es ist bekannt, dass die räumliche Intensitätsverteilung der Band-Band-Lumineszenz in Silizium die Defektverteilung charakterisiert [34]. Abb. 6.3 (PL) und Abb. 6.4 (CL) zeigen Lumineszenzmessungen der räumlichen Intensitätsverteilung des direkten Band-Band-Überganges ($E_{\Gamma} = 0,8$ eV) an Germaniumproben in Korrelation mit EBIC-Messungen bei RT und 80 K an derselben Probenposition.

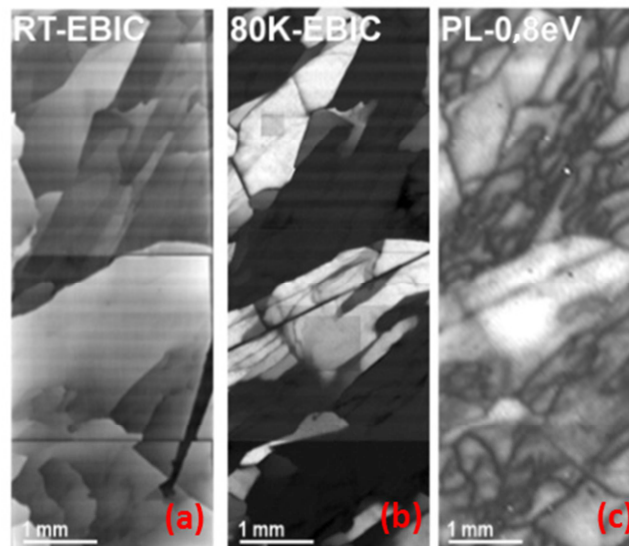


Abb. 6.3: Vergleich EBIC-Messungen bei RT (a) und 80 K (b) mit PL-Messung der lateralen 0,8 eV Emissionsverteilung (c) bei RT an Germanium

Der Vergleich zwischen den EBIC-Messungen bei RT und 80 K zeigt die im vorherigen Abschnitt präsentierten Besonderheiten (RT-EBIC: Stromgradient in den Körnern, welcher sich an der Korngrenze abrupt ändert; schlechte räumliche Auflösung der Korngrenzen mit zum Teil ähnlichen EBIC-Strömen wie das Korninnere; 80 K-EBIC: starke Unterschiede in den EBIC-Strömen zwischen den Körnern; Korngrenzen erscheinen dunkel). Im Gegensatz zu den RT-EBIC-Messungen, sind die Korngrenzen in den PL-Messungen bei Raumtemperatur durch ihre geringe Lumineszenzintensität ($E_{\Gamma} = 0,8 \text{ eV}$) gut erkennbar. PL-Messungen bei Raumtemperatur zeigen auch Defekte im Korninneren.

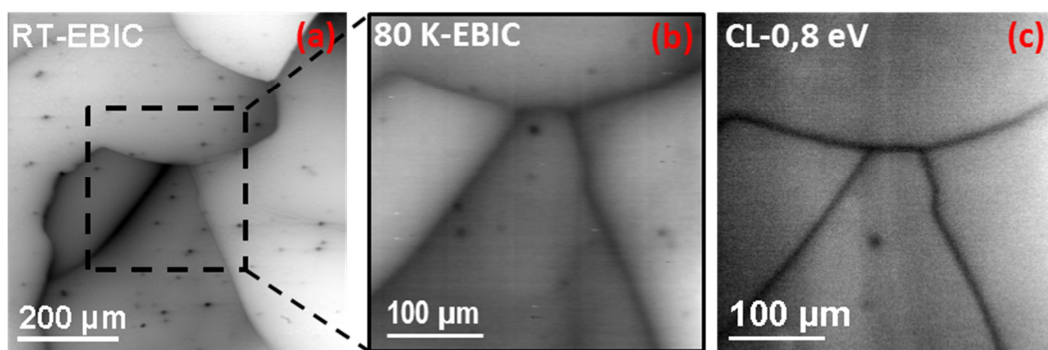


Abb. 6.4: Vergleich EBIC-Messungen bei RT (a) und 80 K (b) mit CL-Messung der lateralen 0,8 eV Emissionsverteilung (c) bei Raumtemperatur an Germanium

Abb. 6.4 zeigt den Vergleich zwischen EBIC-Messungen (a), (b) und einer CL-Messung (c) der räumlichen Intensitätsverteilung (0,8 eV-Emission) bei Raumtemperatur. Die CL-Messungen geben ähnlich den PL-Messungen die Kornstruktur wieder und zeigen eine geringere 0,8 eV-Lumineszenz an den Korngrenzen.

Im Gegensatz zu Silizium geben Lumineszenzmessungen an Germaniumproben detailliertere Informationen der Defektverteilung als EBIC-Messungen bei Raumtemperatur. Schlechte Schottky-Kontakte könnten die Ursache für die geringe räumliche Auflösung der EBIC-Messungen sein.

6.2 Kapitelzusammenfassung

Die EBIC-Messungen an Germanium zeigen folgende Charakteristika:

- RT: Stromgradient in den Körnern, welcher sich an der Korngrenze abrupt ändert
- RT: schlechte räumliche Auflösung der Korngrenzen mit zum Teil ähnlichen EBIC-Strömen wie das Korninnere
- 80 K: starke Unterschiede in den EBIC-Strömen zwischen den Körnern
- 80 K: Korngrenzen zeigen eine höhere Rekombinationsaktivität im Vergleich zum Korninneren (dunkle Linien)
- 80 K: rekombinationsaktive Defekte in den Körnern sichtbar
- ➔ EBIC-Messungen zeigen die Kornstruktur und können vor allem bei $T = 80 \text{ K}$ zur Charakterisierung der Defektverteilung genutzt werden.

Die Lumineszenzuntersuchungen (PL, CL) bei Raumtemperatur an Germanium ergaben folgende Resultate:

- PL-Spektren zeigen den direkten und indirekten Band-Band-Übergang.
- Die Intensitätsverteilung des direkten Band-Band-Überganges (0,8 eV) charakterisiert die Defektverteilung (rekombinationsaktive Defekte in den Körnern und Rekombinationsaktivität der Korngrenzen sichtbar).
- ➔ Lumineszenzmessungen zeigen die Kornstruktur und können bei Raumtemperatur zur Charakterisierung der Defektverteilung genutzt werden.

Lumineszenzuntersuchungen bei Raumtemperatur zeigen ein besseres räumliches Auflösungsvermögen bei der Defektcharakterisierung als die EBIC-Technik und stellen eine kontaktlose und zerstörungsfreie Untersuchungstechnik dar. Eine Verbesserung des Schottky-Kontaktes könnte zu einem höheren räumlichen Auflösungsvermögen in der Defektcharakterisierung an Germanium mit der EBIC-Technik führen.

Kapitel 7

Rekombinationsaktivität und Verspannung an Korngrenzen

Die Ladungsträgerrekombination an Defekten verringert die Solarzelleneffizienz. Verspannungen des Siliziumgitters an Defekten verringern die mechanische Stabilität von Wafern. Kapitel 7 zeigt Messungen zu Verspannungen und Rekombinationsaktivität an und um Korngrenzen in mc-Silizium und überprüft mögliche Korrelationen.

7.1 Experimentelle Erkenntnisse

Die Rekombinationsaktivität von Defekten in mc-Si (Blockgussverfahren) wurde mit der EBIC-Technik untersucht. Die Charakterisierung des Verspannungszustandes (Siliziumgitter) erfolgte mit Raman-Messungen (Kapitel 3.8). Details können [70] und [71] entnommen werden.

Abb. 7.1 (a) zeigt die Spannungsverteilung an einer Korngrenze des Typs $\Sigma 27a$ (mit EBSD ermittelt). Es ist eine inhomogene Spannungsverteilung entlang der Korngrenze erkennbar. Nur an der Position K, an der die Korngrenze ihre Richtung ändert, treten größere Verspannungen ($\Delta\sigma_1$ - kompressiv, $\Delta\sigma_2$ - tensil) auf. In Abb. 7.1 (b), (c) werden EBIC-Messergebnisse zur Rekombinationsaktivität an der Position K bei 300 K und 77 K dargestellt. Die $\Sigma 27a$ -Korngrenze zeigt keinen konstanten Kontrastverlauf im EBIC-Bild bei 300 K und 77 K. Am K-Punkt der $\Sigma 27a$ -Korngrenze ist die höchste Rekombinationsaktivität mit dem maximalen EBIC-Kontrast im markierten Rechteck 21 % (300 K) und 37 % (77 K) erkennbar. Die Rekombinationsaktivität kann auf Defekte mit tiefen Trapzuständen zurückgeführt werden, da der EBIC-Kontrast bei 300 K und 77 K auftritt. Tiefe Trapzustände werden häufig von metallischen Verunreinigungen hervorgerufen [72]. Verunreinigungen können sich bevorzugt an ein verspanntes, Defekt umgebendes Siliziumgitter anlagern [73]. Gitterver-

spannungen an Kristalldefekten können demzufolge durch Anlagerung rekombinationsaktiver Verunreinigungen zur Verringerung der Solarzelleneffizienz führen.

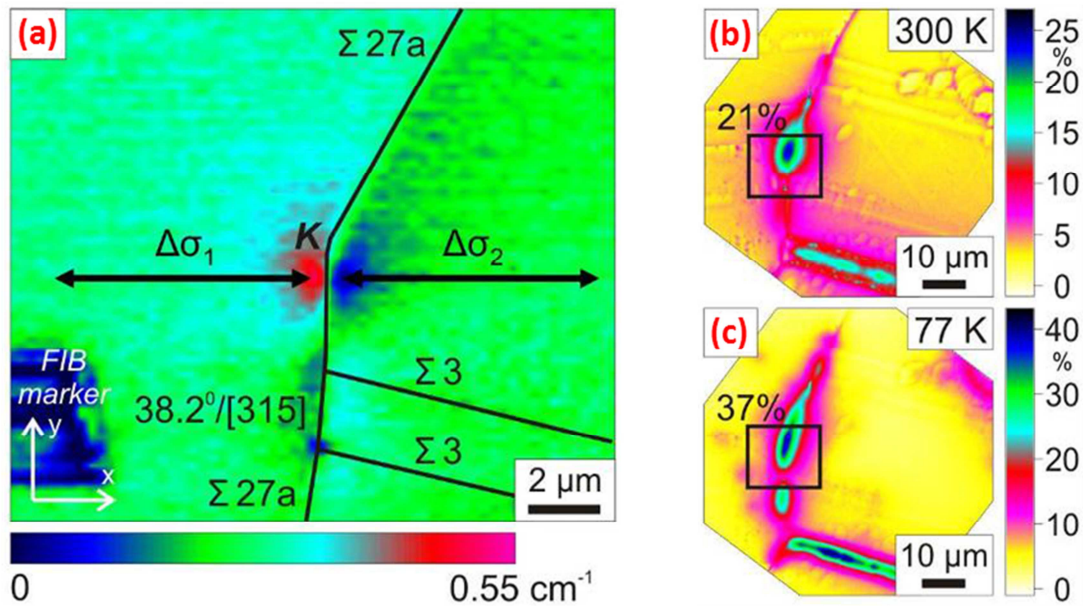


Abb. 7.1: Vergleich von (a) kompressiver- ($\Delta\sigma_1$) und tensiler Verspannung ($\Delta\sigma_2$) des Siliziumgitters an KG bei Position K (Raman-Messung) mit Rekombinationsaktivität (EBIC-Messung) bei 300 K (b) und 77 K (c)

Abb. 7.1 (a) zeigt zwei $\Sigma 3$ -Korngrenzen, welche nahezu keine Verspannungen aufweisen. Es ist jedoch in Abb. 7.1 (b) und (c) ein Rekombinationskontrast entlang der $\Sigma 3$ -Korngrenzen bei 300 K und 77 K in den EBIC-Messungen erkennbar. Rekombinationsaktivität an Defekten führt demnach nicht zwangsläufig zu Verspannungen des Siliziumgitters.

7.2 Kapitelzusammenfassung

Das in Abb. 7.1 beobachtete Spannungs- (a) und Rekombinationsverhalten (b), (c) tritt auch an anderen mc-Si-Proben auf (siehe Anhang Abb. A 1).

Rekombinationsaktive Defekte führen nicht zwangsläufig zur Ausbildung von Verspannungen. Gibt es jedoch Verspannungen des Siliziumgitters an Defekten, können sich Verunreini-

gungen ansammeln. Diese Verunreinigungen können, wie in [73] erläutert, nicht vollständig durch Getterung während des Solarzellenprozesses entfernt werden. Die Temperaturprozesse in der Solarzellenherstellung sind zur Vermeidung von Verspannungen des Gitters im Material wichtig. Verspannungen beeinflussen nicht nur die mechanische Stabilität. Sie können zur Anlagerung von rekombinationsaktiven Verunreinigungen an Defekten führen, und somit die Solarzelleneffizienz verringern.

Kapitel 8

Getterzonen an Korngrenzen

Das Ziel des Kapitels ist die Entwicklung eines Modells, welches das Verhalten des erhöhten EBIC-Stromes um Korngrenzen in Relation zum Korninneren in Siliziumproben (Abb. 8.1) beschreibt. Das Phänomen des erhöhten EBIC-Stromes wird als Getterzone [74], [75] bezeichnet.

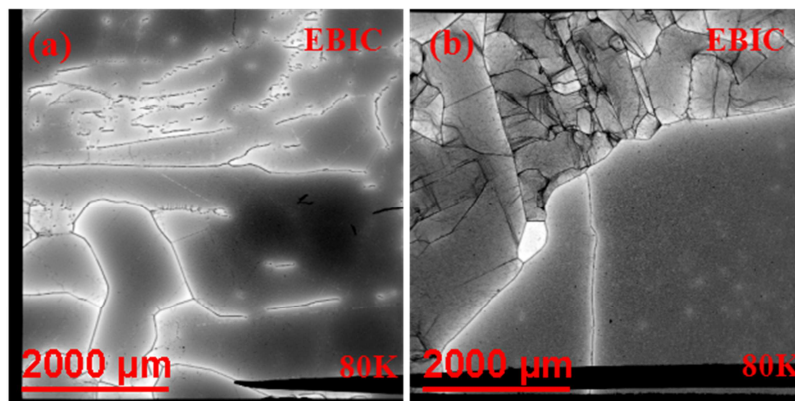


Abb. 8.1: EBIC-Messungen an mc-Si (Blockgussverfahren) aus dem Bodenbereich (a) und Kappenbereich (b) zeigen Getterzonen an Korngrenzen (Hellkontrast um Korngrenzen)

Der Effekt kann häufig an mc-Silizium, hergestellt durch das Blockgussverfahren, aus dem Kappen- und Bodenbereich (Abb. 8.1) oder an gezielt verunreinigten Proben mit Korngrenzen [75], [76] beobachtet werden. Wie gezielt verunreinigte Proben, sind auch im Kappen- bzw. Bodenbereich des Blockgussverfahrens hohe Verunreinigungskonzentrationen von Kohlenstoff [77], Stickstoff [44], Sauerstoff [78] und Metalle [78], [79], [80] vorhanden. Verunreinigungen können sich bevorzugt an Korngrenzen anlagern [74], [81], [82], [83]. Die Getterfähigkeit einer Korngrenze hängt beispielsweise vom KG-Typ ab. Die Anlagerung der Fremdatome hängt unter anderem von Ihrer Beweglichkeit bzw. ihrem Diffusionskoeffizienten ab. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Verunreinigungen [84], [85], [86] führt dazu, dass Verunreinigungen bei hohen Temperaturen zur Korngrenze gelangen

und sich dort anlagern können. Der Abfall des EBIC-Stromes an der Korngrenze ist auf die Störung des Gitters durch die Korngrenze selbst und Verunreinigungsanlagerungen andererseits zurückführbar. Das Fehlen von Verunreinigungen in der Korngrenzenumgebung führt zu einer Verringerung der Trapzustandsdichte und einem erhöhtem EBIC-Signal in der Getterzone. Voraussetzung für Getterzonen an Korngrenzen sind demzufolge Verunreinigungen.

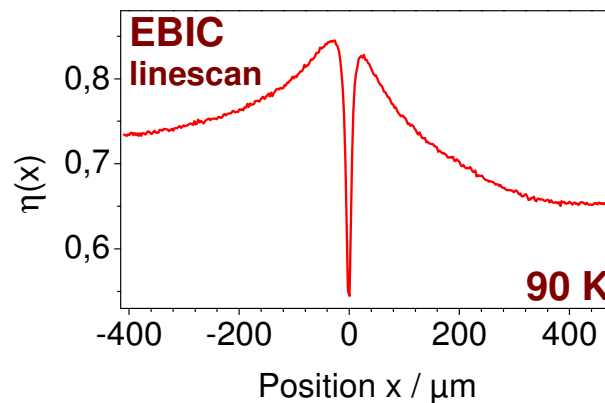


Abb. 8.2: EBIC-Linescan an einer Korngrenze (Position $x = 0 \mu\text{m}$) mit Getterzone bei 90K (Blockguss mc-Siliziumprobe aus Bodenbereich)

Abb. 8.2 zeigt einen EBIC-linescan. Es ist der Einfluss der Rekombinationsaktivität der Korngrenze (Position $x = 0 \mu\text{m}$) und der Getterzone mit dem Abfall des EBIC-Stromes auf einen konstanten Wert im Korn ersichtlich. An der Korngrenze ist eine Sammlungseffizienz von 54 % erkennbar. Die Sammlungseffizienz im linken Korn liegt hingegen bei 73 % und im rechten Korn bei 65 %. Die Getterzone hat eine Ausdehnung von ca. 400 μm . In dieser liegt die EBIC-Sammlungseffizienz oberhalb der Korneffizienz und steigt auf 84 % (links) und 82 % (rechts) an. Das EBIC-Profil (Abb. 8.2) ist Grundlage der Modellentwicklung von Kapitel 8.2, Kapitel 8.3 und Kapitel 8.4.

8.1 Konstantes 2-Zonen-Modell

In diesem Kapitel wird ein stufenförmiges Diffusionslängenmodell zur Beschreibung von Getterzonen vorgestellt. Die experimentelle Grundlage bildet eine Korngrenzen beinhaltende

und mit Eisen kontaminierte Siliziumprobe [75], [76]. In Abb. 8.4(a) ist die experimentell ermittelte Sammlungseffizienz des EBIC-Stromes (schwarze Punkte) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Einstrahlort des Elektronenstrahls dargestellt. In einer Distanz von ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ um die Korngrenze ist eine höhere Sammlungseffizienz ($\eta_{\text{max}} \sim 70\%$) als im Korn ($\eta \sim 68\%$) erkennbar. An der Korngrenze ist eine stark reduzierte Sammlung ($\eta(x = 0\text{ }\mu\text{m}) \sim 36\%$), aufgrund hoher Rekombination, zu beobachten.

Die Herstellung der Eisen (Fe) kontaminierten Probe erfolgte mittels Eisenbedampfung einer p-dotierten Siliziumprobe mit anschließender 15-minütiger Wärmebehandlung bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, gefolgt von einer sehr schnellen Abkühlung durch Quenching. Die Wärmebehandlung der Eisen bedampften Siliziumprobe führt zu einer Diffusion des Eisens in die Siliziumprobe sowie zur Ausbildung einer Getterzone an der Korngrenze.

Das vorgestellte Modell beschreibt die Getterzone im Vergleich zum Korninneren als Bereich mit erhöhter und konstanter Diffusionslänge. Das stufenförmige Diffusionslängenprofil bedeutet, dass im Vergleich zum Korninneren eine verringerte und konstante Trapdichte in der Getterzone vorliegt.

Die Berechnung des EBIC-Stromes kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Hier werden die Ergebnisse der direkten Lösung der dreidimensionalen Diffusionsgleichung mittels FE-Simulation vorgestellt. Das Modell beinhaltet folgende Annahmen:

- Aus Gründen der Symmetrie wird mit der “halben Probe“ gerechnet (Kapitel 3.10.5).
- Die Korngrenze wird als Fläche mit einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit v_s approximiert [87], [88], [89], [90]. Diese Näherung ist vor dem Hintergrund des mehrere Mikrometer breiten Anregungsvolumens sinnvoll.
- v_s wird von der Korngrenze selbst und von denen direkt auf ihr gegetterten Eisenatome bestimmt.
- Die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger beträgt im gesamten Probenvolumen $D = 25\text{ cm}^2/\text{s}$.
- Die Probe wird in die 4 Bereiche: 2 x Getterzone und 2 x Kornbereich unterteilt (Abb. 8.3).
- Die Parameter in den Bereichen können unabhängig gewählt werden, sodass zur Korngrenze nicht spiegelsymmetrische EBIC-Profile simuliert werden können.

- Zwischen dem jeweiligen Getter- und Kornbereich wird Kontinuität der Ladungsträger angenommen (Kapitel 3.10.5).
- Der Schottky-Kontakt befindet sich auf der Probenoberseite und wird vereinfachend durch die Randbedingung, dass keine freien Ladungsträger auf der Probenoberseite existieren ($C = 0$), modelliert.
- Die Randbedingung der Seitenränder und Unterseite wird mit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit D/L festgelegt und damit virtuell ins unendliche gerückt (Kapitel 3.10.5).

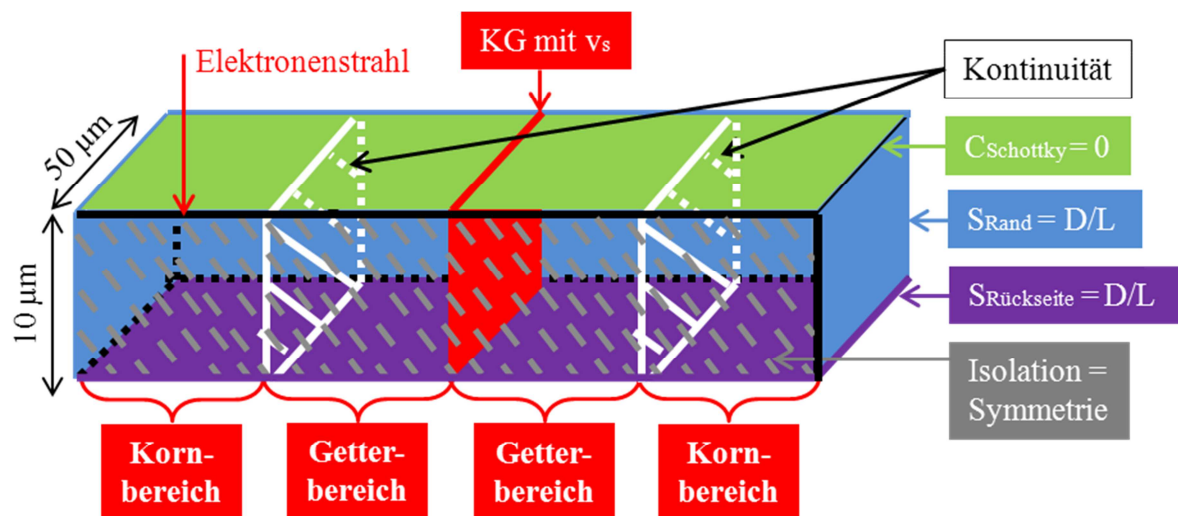


Abb. 8.3: Prinzipskizze des Modellaufbaus; zwei Getter- und zwei Kornbereiche an der Korngrenze KG werden durch jeweilige Diffusionslänge beschrieben

Die Vernachlässigung der Raumladungszonenbreite des Schottky-Kontaktes führt im Modell zu einer marginal vergrößerten Diffusionslängenannahme für denselben EBIC-Strom. Der Hauptteil der Ladungsträger wird jedoch außerhalb der Raumladungszone generiert.

Die an die Messung (schwarze Punkte) angepasste theoretische EBIC-Kurve (rote Linie) ist in Abb. 8.4(a) dargestellt. Für das Stufenprofil der Diffusionslänge (Abb. 8.4(b)) fanden Werte von $6,6 \mu\text{m}$ im Korn und $7,5 \mu\text{m}$ in der Getterzone Verwendung. Ferner wurde die linke Getterzonenbreite mit $15,5 \mu\text{m}$ und die rechte mit $18 \mu\text{m}$ an die experimentellen Daten angepasst. Die Korngrenze besitzt eine Rekombinationsgeschwindigkeit von $v_s = 2,7 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$. Auch, wenn es kritisch betrachtet nicht allzu viele Messpunkte gibt, liegen diese sehr gut auf der berechneten Kurve. Das Modell erlaubt eine Quantifizierung der Diffusionslänge, Rekombi-

nationsgeschwindigkeit an der Korngrenze und der Getterzonengröße. Aus der Diffusionslänge L und dem Diffusionskoeffizienten D kann weiterhin die Lebensdauer τ der Minoritätsladungsträger berechnet werden (Gln. 3-11). Die Quantifizierung der EBIC-Messungen erleichtert den Vergleich von Rekombinations- und Gettereigenschaften von diversen Korngrenzen beinhaltenden Proben.

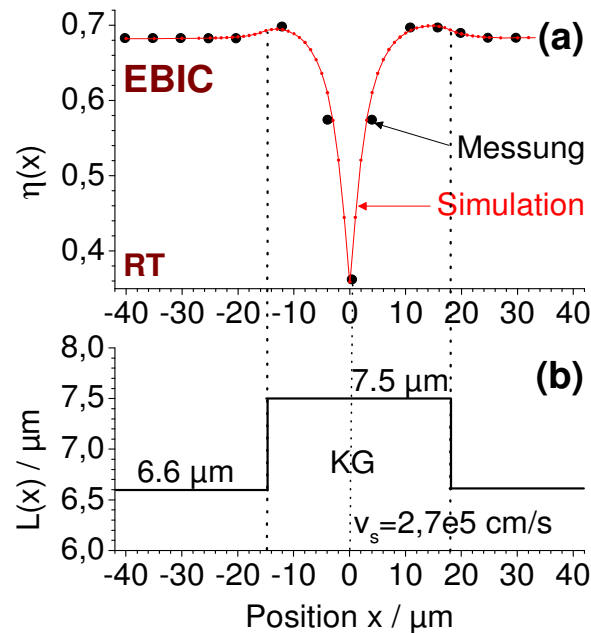


Abb. 8.4: (a) experimentelles (Punkte) und simuliertes (Linie) EBIC-Sammlungseffizienzverhalten an KG mit Getterzone; (b) verwendetes stufenförmiges Diffusionslängenprofil

Abschließend soll kurz ein von Stemmer benutztes dreidimensionales Monte-Carlo-Modell [75], [91] im Vergleich zur FE-Simulation diskutiert werden. In diesem Modell (Monte-Carlo) wird im ersten Schritt das Anregungsgebiet durch eine endliche Anzahl von Punktquellen beschrieben. Im zweiten Schritt wird die zufällige Diffusionsbewegung, ausgehend von jeder Punktquelle, berechnet. Der Diffusionsweg der Teilchen wird in äquidistante Zeit- bzw. Wegabschnitte aufgeteilt. Eine Rekombinationswahrscheinlichkeit entscheidet über die fortwährende Diffusion oder Rekombination der Teilchen nach jedem Bewegungsschritt. Eine direkte Lösung der Diffusionsgleichung ist mit diesem Modell nicht möglich. Auch gibt es eine Vielzahl von frei wählbaren Parametern. Beispielsweise muss die Bewegungsrichtung nach jedem Diffusionsschritt von zwei Winkeln definiert werden. Mittels direkter Lösung der Diffusionsgleichung (FE-Methode) und damit verbunden die Beschreibung des Phänomens

durch Fokussierung auf grundlegende Parameter der Rekombination (z.B. Diffusionslänge, Diffusionskoeffizient), werden die frei wählbaren Parameter für das Anpassen der simulierten EBIC-Kurve an die gemessenen Daten reduziert und die Berechnungsprozedur vereinfacht. Die direkte Berechnung aber auch die Anwendung der Monte-Carlo-Simulation gründen auf der Annahme eines stufenförmigen Diffusionslängenprofils.

Die Anwendbarkeit der stufenförmigen Diffusionslängenverteilung ist auf Getterzonen mit wenigen Mikrometern Ausdehnung beschränkt. In industriell bedeutsamen Herstellungsverfahren, wie z.B. das Blockgussverfahren zur Solarzellenherstellung, dauert der Temperprozess mehrere Stunden (siehe Anhang Abb. A 5) und es entstehen Getterzonen mit mehreren hundert Mikrometern Ausdehnung. Ein neues Modell zur Beschreibung dieser Getterphänomene wird in den nächsten Kapiteln erarbeitet und diskutiert.

8.2 Lineares 2-Zonen-Modell

Das in Kapitel 8.1 nur für räumlich kleine Getterzonen einsetzbare Stufenmodell der Diffusionslänge soll im Folgenden auf Getterzonen größerer räumlicher Ausdehnung erweitert werden. Die in Abb. 8.5 (a) bzw. Abb. 8.2 dargestellte schwarze Kurve zeigt ein experimentell ermitteltes EBIC-Profil der Sammlungseffizienz an einer Korngrenze. Dieses soll im fortlaufenden zur Modellveranschaulichung dienen. Das Sammlungseffizienzprofil weist keine Spiegelsymmetrie an der Korngrenze auf. Die hier existierende Getterzonenausdehnung (Abb. 8.5) ist um ein rund 20-faches größer als die im Kapitel 8.1 diskutierte Getterzone (Abb. 8.4), da der hier vorliegende Temperprozess mehrere Stunden umfasst. Die zeitliche Ausdehnung des Wärmeprozesses definiert den Zeitraum der Diffusion von Fremdatomen aus dem Korn zur Korngrenze.

Die Lösung des Problems fokussiert sich auf das Finden eines geeigneten Diffusionslängenprofils für den Getterbereich, welches ferner auch physikalisch vertretbar sein muss.

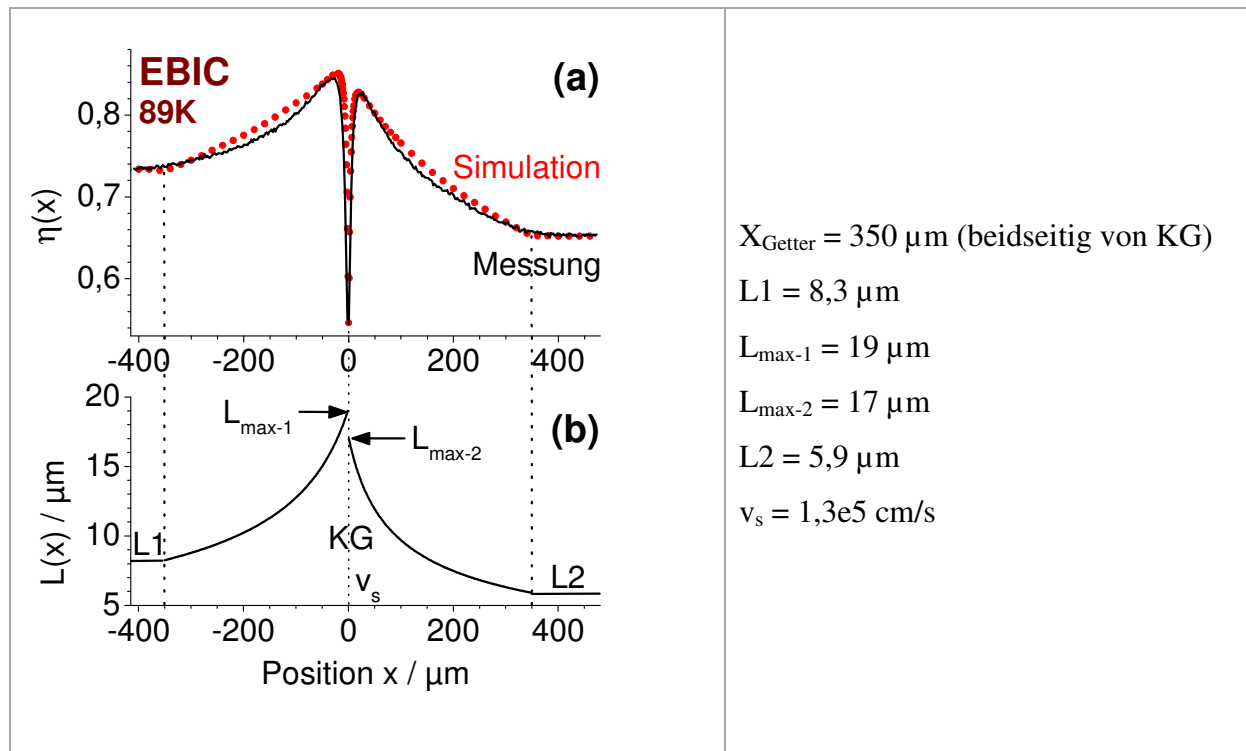


Abb. 8.5: (a): experimentelles (Linie) und simuliertes (Punkte) EBIC- η -Verhalten an KG mit Getterzone; (b): verwendetes Diffusionslängenprofil

Die Prozesse, die zur Entstehung der Getterzone führen, finden gleichzeitig statt. Um das komplexe Phänomen der Getterzonenentstehung modellierbar zu gestalten, erfolgt eine stark vereinfachte Modellvorstellung des Entstehungsprozesses. Die Entstehung der Getterzone wird als sequentieller dreistufiger Vorgang (Abb. 8.6) angenommen, wohlwissend, dass sich die dargestellten Prozesse in der Praxis überlagern.

Das Modell umfasst folgende Charakteristika:

- Zur Vereinfachung soll es nur eine Art von Verunreinigungsatomen A geben.
- Im Ausgangszustand, zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$, sind die Verunreinigungsatome A homogen im Korn mit $N_T^{A\text{-Korn}}$ verteilt (Abb. 8.6 “1 Ausgangszustand”).
- Der Vorgang der Segregation führt zur direkten Anlagerung der Fremdatome A aus der Korngrenzenumgebung (Abb. 8.6 “2 Segregation”) an die Korngrenze. Die Rekombinationseigenschaften der Anlagerungen werden dadurch in der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze inkludiert.

- Die Segregation von A an die Korngrenze erzeugt einen Konzentrationsgradienten von A zwischen dem Korngrenzen umgebenden Gebiet im Vergleich zum Korn. Der Diffusionsstrom der Verunreinigungen in Richtung Korngrenze wird als “Eindiffusion“ bezeichnet (siehe Abb. 8.6 “3 Eindiffusion“).

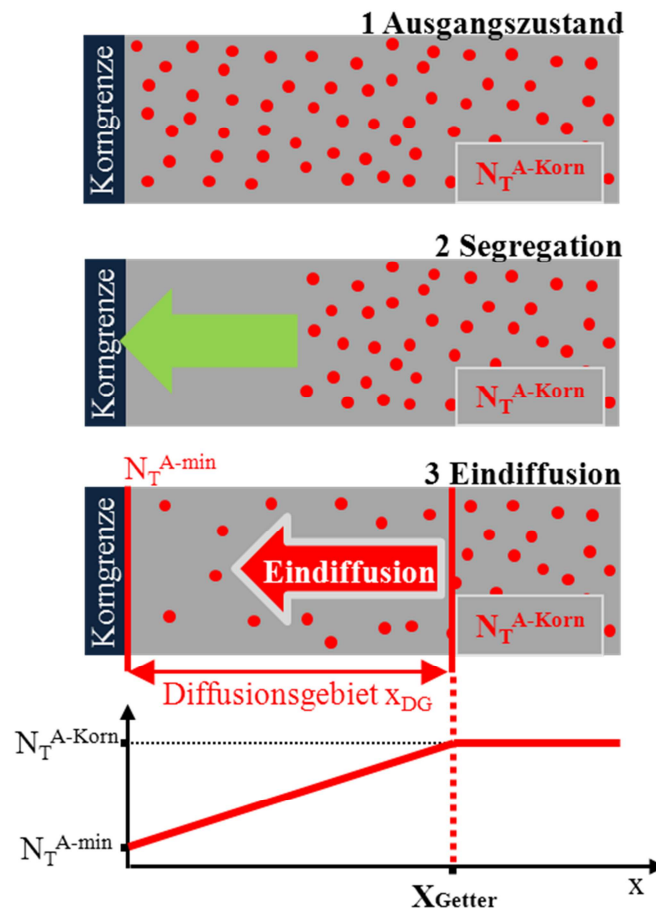


Abb. 8.6: Stark vereinfachte, dreistufige Modellvorstellung zur Entstehung der Getterzone an einer Korngrenze (1 Ausgangszustand, 2 Segregation der Korngrenzen umgebenden Verunreinigungen, 3 Eindiffusion der Verunreinigungen) und angenommene Trapverteilung $N_T(x)$ im Getterbereich x_{Getter} bzw. Korninneren

Aufgrund der temperaturabhängigen Beweglichkeit der Verunreinigungsatome ist das Zeitfenster t für die Getterzoneneinstellung auf hohe Temperaturen beschränkt. Die Größe der Getterzone (in Abb. 8.6 als Diffusionsgebiet bezeichnet) kann durch den mittleren Diffusionsweg $x_{DG} = x_{Getter}$ definiert werden (Gln. 8-1).

$$x_{DG} = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \approx X_{\text{Getter}} \quad \text{Gln. 8-1}$$

Im Diffusionsgebiet ist die Fremdatom A induzierte Trapdichte $N_T^A(x)$ geringer und somit der EBIC-Strom erhöht im Vergleich zum Korninneren. Die sich bei Raumtemperatur eingestellte Konzentration auf der Korngrenzenseite des Getterbereiches wird als $N_T^{A-\min}$ bezeichnet. Auf der Grenzfläche zum Korninneren bleibt $N_T^{A-\text{Korn}}$ erhalten.

Im Getterbereich, zwischen $N_T^{A-\min}$ und $N_T^{A-\text{Korn}}$, wird ein lineares $N_T^A(x)$ Profil angenommen, welches durch die Randkonzentrationen definiert wird (Abb. 8.6). Der approximierte lineare Verlauf der Verunreinigungskonzentration in der Getterzone ist die stationäre Lösung der Diffusionsgleichung ($D \cdot \Delta N_T^A = 0$) zwischen zwei festen Randkonzentrationen ($N_T^{A-\min}$, $N_T^{A-\text{Korn}}$). Der Konzentrationsverlauf $N_T^A(x)$ wird demzufolge mit dem Gleichgewichtszustand des Systems genähert. Vorteile der linearen Näherung liegen vor allem in der leichten analytischen Handhabung des Funktionstyps. Er ist mit zwei Punkten eindeutig definiert. Aus der linearen Näherung der Verunreinigungs- und damit verknüpften Trapdichte N_T^A in der Getterzone (Gln. 8-2) wird mit der Shockley-Read-Hall-Lebensdauer τ (Gln. 8-3) die Diffusionslängenverteilung $L(x)$ (Gln. 8-5) im Getterbereich definiert.

$$N_T^A(x) = \frac{N_T^{A-\text{Korn}} - N_T^{A-\min}}{X_{\text{Getter}}} \cdot x + N_T^{A-\min} \quad \text{Gln. 8-2}$$

$$\tau(x) = \frac{\text{const}(\sigma_{n,p}, v_{th}, \dots)}{N_T^A(x)} \quad \text{Gln. 8-3}$$

$$L^2(x) = D \cdot \tau \Rightarrow \frac{1}{L_{\text{Korn}}^2} = \frac{N_T^{A-\text{Korn}}}{D \cdot \text{const}} ; \frac{1}{L_{\text{max}}^2} = \frac{N_T^{A-\min}}{D \cdot \text{const}} \quad \text{Gln. 8-4}$$

$$\frac{1}{L^2(x)} = \left(\frac{1}{L_{\text{Korn}}^2} + \frac{1}{L_{\text{max}}^2} \right) \cdot \frac{x}{X_{\text{Getter}}} + \frac{1}{L_{\text{max}}^2} \quad \text{Gln. 8-5}$$

Der Aufbau des Berechnungsvolumens ist mit dem im vorherigen Kapitel vorgestellten identisch (Abb. 8.3) mit der Ausnahme, dass im Getterbereich die Diffusionslänge durch Gln. 8-5 beschrieben wird und somit nicht konstant ist.

Die in Abb. 8.5(a) rot dargestellten Punkte beschreiben den errechneten EBIC-Verlauf für das in Abb. 8.5(b) angenommene Diffusionslängenprofil. Es ist keine Deckungsgleichheit zwischen gerechneter Kurve und gemessenen EBIC-Werten erkennbar, unabhängig von den gewählten Parametern. Eine große Gemeinsamkeit ist jedoch die konvexe Kurvenform im Getterbereich. Aus dem Korn in den Getterbereich kommend (Position = $\pm 350 \mu\text{m}$) weist die Rechnung einen steileren Anstieg auf, der in der Nähe der Korngrenze jedoch im Vergleich zu den Messdaten flacher wird. An der Korngrenze fallen die gemessenen Werte bei einem größeren Abstand auf das Minimum bei $0 \mu\text{m}$ ab. Die Maxima der EBIC-Sammlungseffizienz treten in den Simulationen in geringeren Abständen zur Korngrenze auf.

Die Unterschiede zwischen Messung und Simulation können durch folgende Faktoren begründet werden:

- Die Prozesse während der Getterzonenbildung finden simultan statt.
- Es gibt mehr als eine Art von Fremdatomen in mc-Silizium.
- $N_T^A(x)$ wird mit einer linearen Funktion approximiert.

Die aus dem Blockboden kommende Probe ist mit vielen verschiedenen Verunreinigungen kontaminiert [44], [48], [78], [79] und [80]. Diese Verunreinigungen haben unterschiedliche Diffusionskoeffizienten. Die "Eindiffusion" (Abb. 8.6) müsste demnach für jede Verunreinigungsart betrachtet werden. Aus den örtlichen Verläufen der Verunreinigungsdichte könnte dann auf die Lebensdauer und die Rekombinationsrate geschlossen werden. Am Ende müssten die Rekombinationsraten aller Verunreinigungen addiert werden. Diese Vorgehensweise hat durch die große Menge von Verunreinigungen keine praktische Relevanz. Eine vereinfachte Herangehensweise wird im nächsten Kapitel präsentiert.

8.3 Lineares 4-Zonen-Modell

Die Berücksichtigung von mehr als einer Verunreinigungsart im Silizium ist die Grundlage des 4-Zonen-Modells. Es werden im Folgenden 3 Verunreinigungen (D, E, F) mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten betrachtet, welche zu einer unterschiedlichen Verteilung der Verunreinigungsdichten (N_T^D , N_T^E , N_T^F) in der Getterzone führen. Verunreinigungen mit hohen Diffusionskoeffizienten können in gleicher Zeit längere Wegstrecken diffundieren als Verunreinigungen mit geringeren Diffusionskoeffizienten. Die Dichteverteilung jeder Verunreinigungsart soll wie in Kapitel 8.2 mit einer linearen Funktion beschrieben werden (Abb. 8.7).

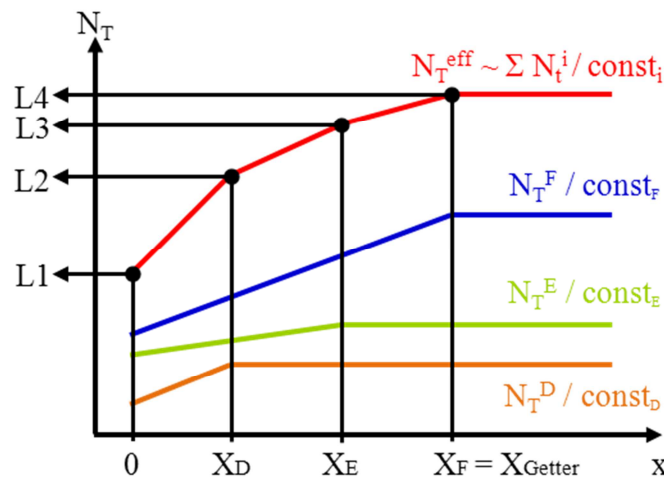


Abb. 8.7: Prinzipskizze der ortsabhängigen Verunreinigungsdichten N_T^i ($i = D, E, F$) und N_T^{eff} im 4-Zonen-Modell mit zugehörigen Diffusionslängen $L1, L2, L3, L4$ (Korngrenze bei $X = 0$)

Vereinfachend soll ferner jede Verunreinigung nur ein Trapniveau induzieren. Die für die Simulation notwendige effektive Rekombinationsrate R_{eff} (Gln. 8-6) wird durch die effektive Lebensdauer τ_{eff} (Gln. 8-7) definiert. τ_{eff} kann mit dem Quotient aus effektiver Verunreinigungsdichteverteilung N_T^{eff} und einer Konstanten $\text{const}_{\text{eff}}$ beschrieben werden (Gln. 8-7), sowie aus der Summe der N_T^i / const_i - Quotienten ($i = D, E, F$). $\tau_{\text{eff}}(N_T^{\text{eff}})$ wird demnach aus der stückweise linearen effektiven Verunreinigungsverteilung N_T^{eff} gebildet. Die Zusammensetzung zwischen der stückweise linearen Funktion N_T^{eff} und N_T^D, N_T^E, N_T^F wird graphisch in Abb. 8.7 skizziert.

$$R_{\text{eff}}(x) = \frac{\Delta n(x)}{\tau_{\text{eff}}(x)} = \sum_i^{D,E,F} R_i(x) = \sum_i^{D,E,F} \frac{\Delta n(x)}{\tau_i(x)} \quad \text{Gln. 8-6}$$

$$\text{mit } \tau_k(x) = \frac{\text{const}_k(\sigma_{n,p}, v_{\text{th}}, \dots)}{N_T^k(x)}; k = D, E, F, \text{eff}$$

Gln. 8-7

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}(x)} = \sum_i^{D,E,F} \frac{1}{\tau_i(x)} = \frac{N_T^{\text{eff}}(x)}{\text{const}_{\text{eff}}} = \sum_i^{D,E,F} \frac{N_T^i(x)}{\text{const}_i}$$

Im hier betrachteten Fall wird die effektive Diffusionslänge L_{eff} zur Beschreibung von R_{eff} genutzt. L_{eff} ist durch Gln. 3-11 mit τ_{eff} und dem Diffusionskoeffizient D der Ladungsträger verknüpft.

Im 4-Zonen-Modell wird die simulierte Getterzone (Getterzonengröße: X_{Getter}) in drei Bereiche unterteilt. In jedem dieser drei Bereiche wird der Diffusionslängenverlauf durch die Werte der Diffusionslänge an den jeweiligen Bereichsrändern sowie durch die Zonenbreite definiert. Die ortsabhängige Diffusionslänge wird durch eine stückweise stetige Funktion beschrieben, welche in den unterteilten Bereichen durch die im vorherigen Kapitel hergeleitete Gleichung (Gln. 8-5) beschrieben wird.

Die Unterteilung des Getterbereiches in drei Zonen bzw. die Einführung von 3 Verunreinigungsarten mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten ist für das exemplarisch verwendete EBIC-Profil (Abb. 8.8) die geringstmögliche Anzahl von Unterteilungen für eine bestmögliche Anpassung der Simulation an die Messung. Aus dem Modell kann die Verunreinigungsart nicht ermittelt werden. Eine Verunreinigungsart muss nicht einer Fremdatomsorte entsprechen, da die jeweilige Verunreinigungsart i ($i = D, E, F$) nur vom Diffusionskoeffizient abhängt. Mehrere Fremdatomsorten mit ähnlichen Diffusionskoeffizienten können demzufolge in einer Verunreinigungsart zusammengefasst werden.

Abb. 8.8 (a) zeigt die 4-Zonen-Simulation (rote Punkte) und die Messung (schwarze Kurve). Die Simulationsparameter sowie der zugehörige Diffusionslängenverlauf können aus der Bildunterschrift und Abb. 8.8 (b) entnommen werden. Anhand des Modells kann eine beinahe Deckungsgleichheit zwischen der Simulation und dem Experiment erreicht werden. Unter-

schiede treten lediglich im Korngrenzen nahen Bereich auf. Ähnlich wie schon im linearen 2-Zonen-Modell (Kapitel 8.2) fallen an der Korngrenze die Messwerte bei einem größeren Abstand auf das Minimum bei 0 μm ab. Die Maxima der simulierten EBIC-Sammlungseffizienzkurve treten demzufolge bei geringeren Abständen zur Korngrenze auf. Das bedeutet, dass im Korngrenzen nahen Bereich die für die Simulation angenommene Diffusionslänge in der Praxis kleiner ist. Eine Korrektur und mögliche Erklärung für dieses Phänomen wird ansatzweise in Kapitel 8.4 vorgestellt.

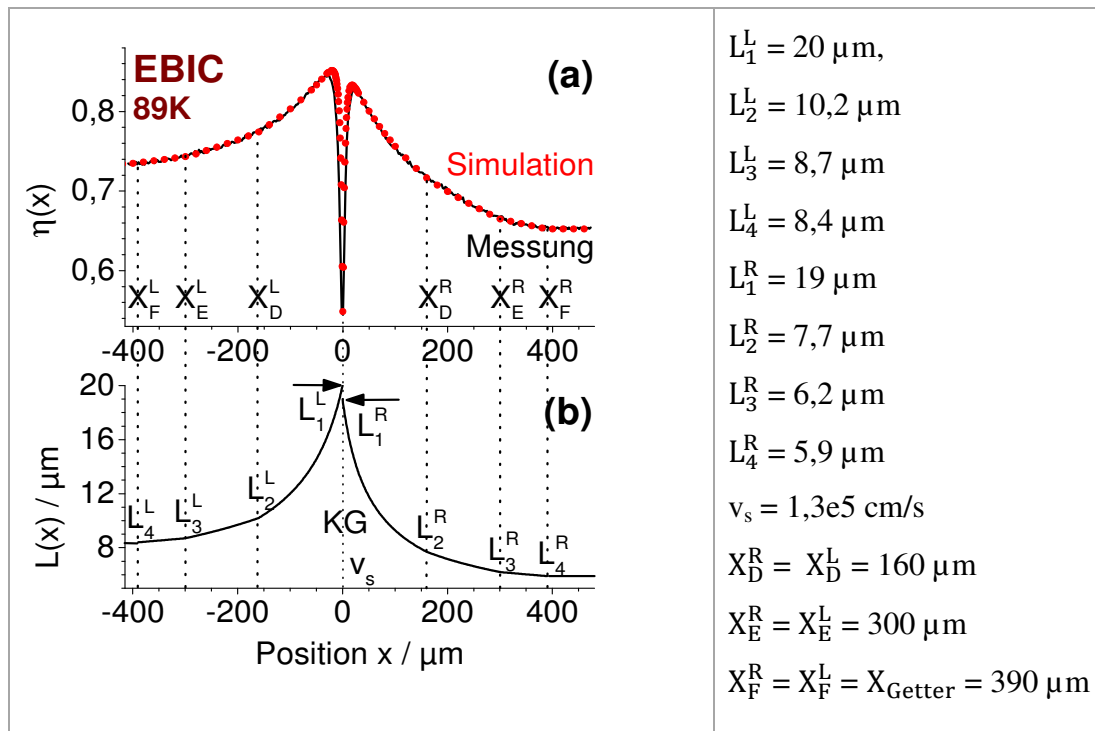


Abb. 8.8: (a): experimentelles (Linie) und simuliertes (Punkte) EBIC- η -Verhalten an KG mit Getterzone; (b): verwendetes Diffusionslängenprofil

Die Getterzonenbreite der jeweiligen Komponenten D, E, F wurde zu $X_D^R = X_D^L = 160 \mu\text{m}$, $X_E^R = X_E^L = 300 \mu\text{m}$ und $X_F^R = X_F^L = X_{\text{Getter}} = 390 \mu\text{m}$ ermittelt. Die Breite der Getterzone ist im vorgestellten Modell nicht von der Verunreinigungsichte sondern nur vom Diffusionskoeffizient und der Zeit in der die Verunreinigungen mobil sind abhängig (Gln. 8-1). Zwei benachbarte Körner (wie auch im Beispiel Abb. 8.8 (a)) werden aufgrund ihrer räumlichen Nähe in erster Näherung die gleichen Verunreinigungsarten aufweisen. Die Konzentrationen der Fremdatomsorten können variieren. Die Getterzonenbreite der Verunreinigungsarten D, E, F beeinflusst durch den Temperaturverlauf und dem jeweiligen Diffusi-

onskoeffizient, muss konsistenzhalber zu beiden Seiten der Korngrenze gleich sein. Dies geht aus Abb. 8.8 (b) hervor und validiert die Sinnhaftigkeit des Modells.

Für das lineare 4-Zonen Modell ist charakteristisch:

- die Ermittlung des Diffusionslängenprofils bzw. der Lebensdauerverteilung in der Getterzone und Korn
- quantifizierbare Rückschlüsse über die Getterfähigkeit und Rekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze
- 3 Verunreinigungsarten mit jeweils unterschiedlichem Diffusionskoeffizient
- Verteilung der Verunreinigungsarten wird durch lineare Funktionen beschrieben
- Abweichung der Simulation von der Messung in unmittelbarer Korngrenzenumgebung, welche im nächsten Kapitel betrachtet wird

8.4 "Verunreinigungswolke" im linearen 4-Zonen-Modell

Bisher wurden die Korngrenze und die auf ihr angelagerten Verunreinigungen als Fläche (zweidimensionaler Defekt) ohne räumliche Breite idealisiert. Der als Korngrenze bezeichnete Bereich zwischen zwei Kristalliten umfasst mehrere Atomlagen [92] und kann demzufolge mit einer Fläche im Modell gut approximiert werden. Die Verunreinigungen lagern sich jedoch auch in der Umgebung der Korngrenze an. Die Anlagerung von Verunreinigungen an Strukturdefekten kann schon an eindimensionalen Defekten beobachtet werden. In [73] wird die Bildung einer Verunreinigungswolke um den Versetzungskern, hervorgerufen durch das Verzerrungsfeld einer Versetzung, beschrieben. Die Korngrenze, als Kontaktebene zwischen zwei anders orientierten Kristalliten, stellt nicht nur eine Symmetriebrechung in einem Korn dar, sondern ist die Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlich orientierten Kristalliten. Verspannungen und Gitterverzerrungen in der Korngrenzenumgebung [71] sind die Konsequenz (Kapitel 7). Ähnlich dem Verzerrungsfeld einer Versetzung können sich infolgedessen auch im Spannungsfeld einer Korngrenze Verunreinigungen anlagern und es entsteht eine Verunreinigungswolke. In den Simulationen muss ein Bereich mit geringer Diffusionslänge um die Korngrenze integriert werden, der die Verunreinigungswolke widerspiegelt. Die Konzentrati-

onsverteilung der Verunreinigungen in der Verunreinigungswolke soll vereinfachend als konstant und homogen angenommen werden. Für die Rechnungen bedeutet dies die Existenz einer konstanten Lebensdauer bzw. Diffusionslänge in diesem Bereich. Mutmaßungen über den realen Konzentrationsverlauf in der Wolke führen sukzessive auch zum Verlauf der Verspannungen im Kristall. Ähnlich wie bei Versetzungen wird die Verspannung vom Ort der Symmetriebrechung in das Korn hinein abnehmen. Daher wird auch die reale Verunreinigungskonzentration dem Spannungsverlauf ähneln und nicht konstant sein.

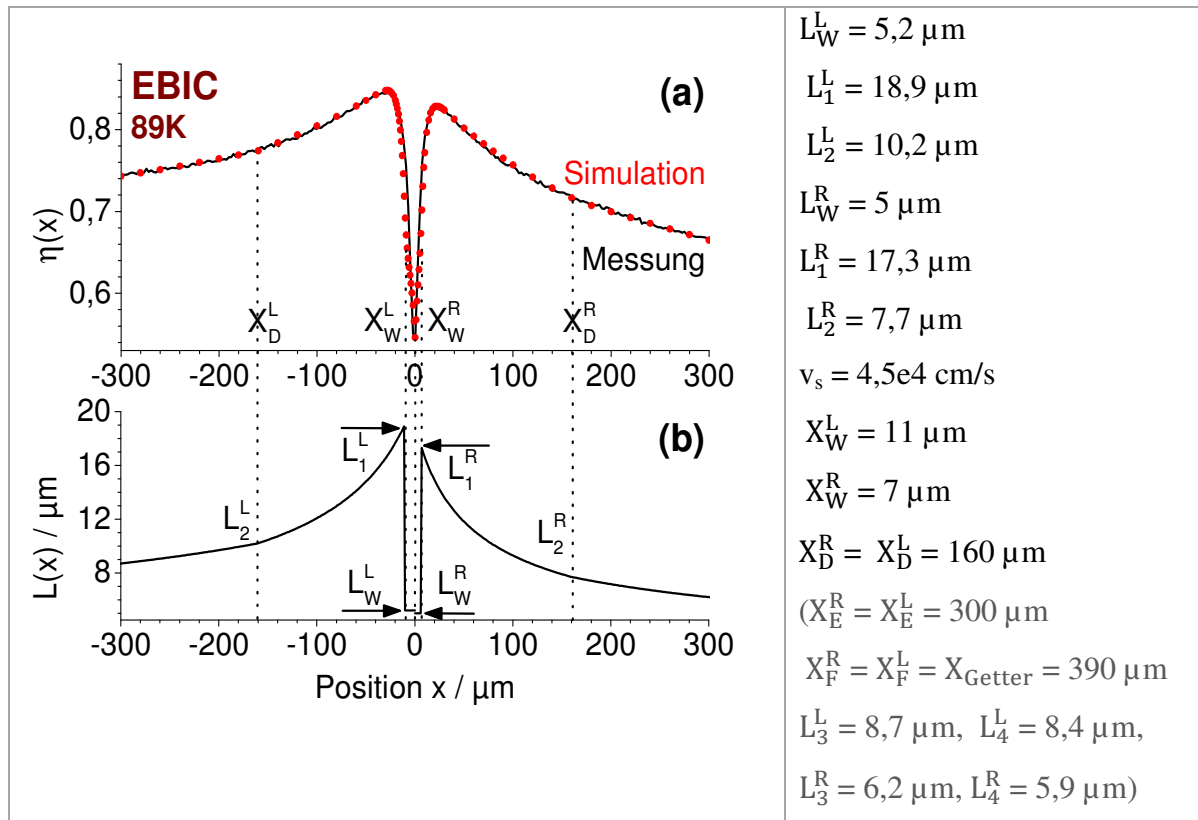


Abb. 8.9: (a): experimentelles (Linie) und simuliertes (Punkte) EBIC- η -Verhalten an KG mit Getterzone; (b): verwendetes Diffusionslängenprofil mit “Verunreinigungswolke”

In Abb. 8.9 erfolgt der Vergleich zwischen der Messung (schwarze Kurve) und der simulierten Kurve (rote Punkte). Es wurde ein Gebiet um die Korngrenze mit konstanter und geringer Diffusionslänge eingefügt. Die Werte für X_i^L , X_i^R ($i = D, E, F$) und L_i^L , L_i^R ($i = 2, 3, 4$) stimmen mit denen aus dem vorherigen Kapitel überein. Es ist ersichtlich, dass die in den Kapiteln 8.2 und 8.3 auftretende Diskrepanz im Korngrenzen nahen Bereich zwischen Simulation und Messung nur noch marginal ist. Für die Größe der Verunreinigungswolke wurden ca. $\pm 10 \mu\text{m}$

an der Korngrenze, sowie eine Diffusionslänge von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ quantifiziert. Die Annahme, dass sich nunmehr nicht alle Verunreinigungen auf der Korngrenze anlagern, sondern auch eine Anlagerung in der KG-Umgebung stattfindet, führt im Modell zu einer Verringerung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze. Sie beträgt $v_s = 4,5 \cdot 10^4\text{ cm/s}$.

8.5 Kapitelzusammenfassung

Zu Beginn des Kapitels wurde das konstante 2-Zonen-Modell vorgestellt. Wichtige Eigenschaften sind:

- Ermittlung des Diffusionslängenverlaufs auf Grundlage einer stufenförmigen Diffusionslängenverteilung
- Bestimmung der Rekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze
- nur anwendbar auf Getterzonen mit einer Größe von wenigen Mikrometern

Die Weiterentwicklung des “konstanten“ Modells erfolgte durch die Einführung einer in der Getterzone ortsabhängigen Diffusionslänge im linearen 2-Zonen-Modell. Keine Beachtung fand die Tatsache, dass verschiedene Verunreinigungssorten mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten im Silizium Blockgussverfahren vorliegen. Der nächste Modellentwicklungsschritt stellte die Einführung von drei Verunreinigungsarten mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten dar. Mithilfe dieser Erweiterung konnte eine gute Anpassung zwischen den Messungen und den Simulationen erzielt werden. Signifikante Abweichungen waren lediglich in unmittelbarer Korngrenzenumgebung erkennbar, welche jedoch durch die Einführung einer “Verunreinigungswolke“ in der unmittelbaren Korngrenzenumgebung maßgeblich verringert wurden. Die Charakteristika und Vorteile des entwickelten linearen 4-Zonen-Modells mit “Verunreinigungswolke“ sind:

- Ermittlung des Diffusionslängenverlaufs in der Getterzone und im Korn
- Bestimmung der Rekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze
- sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen EBIC-Kurven
- Berücksichtigung von 3 Verunreinigungsarten mit jeweils unterschiedlichem Diffusionskoeffizient

- stückweise lineare Verteilung der Verunreinigungen in der Getterzone mit konstanter Verteilung der Verunreinigungen in der Verunreinigungswolke
 - keine Angaben über die Entstehung der Getterzone (z.B. Dauer der Wärmebehandlung) oder energetische Lage der Trapzustände notwendig
 - wenige frei wählbare Parameter zur Anpassung der Simulation an das Experiment und somit schnelle Berechnung mittels FE-Simulation
- Erstes Modell, das die Diffusionslänge in großen Getterzonen beschreiben kann.

Folgende Sachverhalte müssen zukünftig noch näher untersucht werden:

- mögliche Zuordnung von Atomsorten zu den in der Simulation bezeichneten Verunreinigungsarten D, E, F
- Abhängigkeit der Verunreinigungsarten D, E, F vom jeweiligen Diffusionskoeffizient
- realer Konzentrationsverlauf der Verunreinigungen in der Getterzone
- experimenteller Nachweise der Verunreinigungswolke in der Korngrenzenumgebung sowie der Konzentrationsverlauf in dieser

Untersuchungen an Modellproben könnten die offenen Fragen klären. Dazu sollten Variationen der Verunreinigungsatomart und deren Konzentration sowie unterschiedliche Wärmebehandlungen durchgeführt werden.

Schlussendlich kann das Modell den EBIC-Verlauf gut wiedergeben, wobei keinesfalls behauptet werden soll, dass die Interpretationen und Schlussfolgerungen (z.B. Einführung von 3 Verunreinigungsarten) die einzig möglichen sind. Der daraus ermittelte Diffusionslängenverlauf kann zum Vergleich von verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Prozess- und Herstellungsparametern genutzt werden. Das Modell quantifiziert den wichtigen Halbleiterparameter der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge in der Getterzone und im Korn. Die Rekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze und die Größe der Getterzone können ebenfalls ermittelt werden.

Kapitel 9

FE-Simulation an Dünnschichtmaterial

Die Photovoltaikproduktion wird zurzeit noch von Wafer basierten Modulen dominiert, doch der Marktanteil der Dünnschichtsolarzellentechnologie nimmt stetig zu [93]. Die Dünnschichttechnologie wird beispielsweise von folgenden Vorteilen bestimmt:

- Materialersparnis und somit Ressourcenorientierung
- Entfallen des Sägeprozesses und somit keine Materialverluste bei der Zerteilung
- Dünnschichttechnologie führt zur Kostenreduzierung im Vergleich zur Wafertechnologie

Die folgenden Abschnitte beziehen sich auf die kristalline Siliziumdünnschichttechnologie. Silizium hat viele Vorteile wie das nahezu unerschöpfliche Vorkommen, die chemische Stabilität und das vorhandene Wissen aus der seit Jahrzehnten existierenden Halbleiterindustrie. Außerdem ist das Wachstum von Silizium auf zum Teil kostengünstigen Glassubstraten möglich [63], [94].

Die Charakterisierung von Rekombinationseigenschaften ist nicht ohne weiteres aus der “dicken” Wafertechnologie übertragbar. Veränderte Probendimensionen führen zu veränderten Kontaktierungsmöglichkeiten. Die Charakterisierungsmethoden müssen an die veränderte Probenform angepasst werden. Dieses Kapitel legt Grundlagen, gibt Perspektiven und Lösungen zur Charakterisierung von dünnen Siliziumschichten mittels Elektronenstrahl gestützter Untersuchungsmethoden. Dabei werden vor allem zeitabhängige EBIC-Techniken betrachtet.

Die praktische Anwendbarkeit im Labor ist ein zentraler Aspekt. Im Fokus der Untersuchung steht die Ermittlung der Diffusionslänge (Lebensdauer) und des Diffusionskoeffizienten. Auch der Einfluss der Oberfläche wird gezeigt. Die genannten Halbleiterparameter sind maßgeblich für die elektrischen Eigenschaften der Siliziumschicht verantwortlich und bestimmen den Wirkungsgrad der Solarzelle. Die Grundlage der präsentierten Ergebnisse und Diskussionen ist die Lösung der dreidimensionalen Diffusionsgleichung (Gln. 3-9) mithilfe der FE-Methode. Eine analytische Lösungsmethode, die theoretisch auf dünne Schichten anwendbar

wäre, wird in Abschnitt 9.1 diskutiert. Es wird ausschließlich die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger berücksichtigt (Kapitel 3.1.2).

9.1 Vergleich von analytischer- und FE-Methode

Die Beschreibung komplexer physikalischer Sachverhalte führt häufig zu dem Punkt, an welchem die Frage nach einem analytischen oder numerischen Lösungsverfahren auftritt. Eine analytische Lösung kann häufig den Vorteil eines schnellen Ergebnisses aus der Lösungsgleichung bieten. Der Weg zur Lösungsgleichung ist, wie auch im hier vorliegenden Fall, sehr zeitaufwendig und mit vielen mathematischen und physikalischen Näherungen verknüpft. Numerische Simulationen, speziell die Methode der finiten Elemente, können zur Lösung von Differentialgleichungen genutzt werden. Die Methode verlangt grundsätzlich keine physikalischen Näherungen. Der Nachteil ist jedoch, dass das Ergebnis nur an endlich vielen Punkten in der Probe berechnet wird. Der Rechenaufwand bzw. die Rechenzeit hängt von der Anzahl der Punkte (DOF) an denen ein Ergebnis errechnet wird ab. Im hier vorliegenden Fall wird die Ladungsträgerkonzentration an bestimmten Punkten in der Probe errechnet. Je größer die Menge der Raumpunkte, desto mehr Rechenaufwand. Für eine räumlich genaue Charakterisierung in annehmbarer Zeit sind demnach häufig schnelle und teure Workstations notwendig. Daher wurde zuallererst dem Finden einer analytischen Lösung Vorrang gewährt.

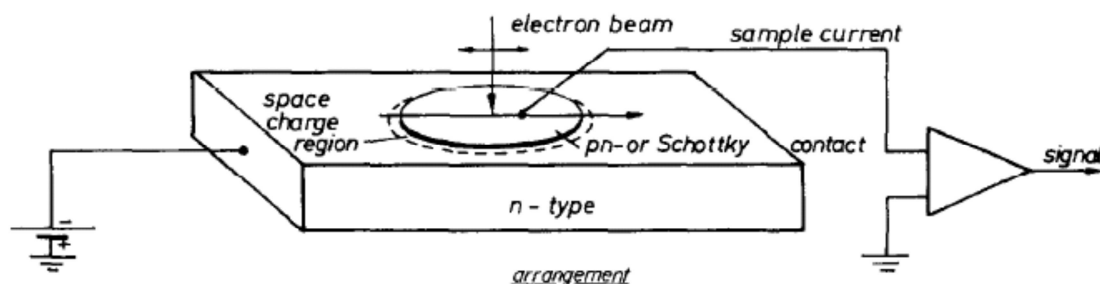


Abb. 9.1: Analytisch gerechneter Probenaufbau nach Kamm [95], welcher aufgrund der Kontaktgeometrie auf dünne Schichten übertragbar ist

Die in [95] und [96] publizierten analytischen Rechnungen sind für die Beschreibung von dünnen Schichten relevant, da der gerechnete Probenaufbau, mit den daraus entstehenden

analytischen Lösungen, eine mögliche Anwendbarkeit auf dünne Schichten, insbesondere durch die verwendete Schottky-Kontaktierung, zulässt. Abb. 9.1 zeigt die Schottky-Kontaktierung der Probe [95]. Die analytische Lösungsgleichung aus [95] ist in Gln. 9-1 und Gln. 9-2 dargestellt.

$$\sum_{\mu} i_{\mu} \cdot \frac{\chi_v}{\chi_{\mu}^2 - \chi_v^2} \cdot \left(1 - \frac{\widetilde{S}_0}{\widetilde{S}_K}\right) \cdot \left[k_{\mu} \cdot K_0(k_v R) + k_v \cdot k_{\mu} \cdot \frac{I_0(k_{\mu} R)}{I_1(k_{\mu} R)} \cdot K_1(k_v R) \right] \quad \text{Gln. 9-1}$$

$$= g(X') \cdot K_0(k_v \rho') \cdot [\chi_v \cdot \cos(\chi_v z') + \widetilde{S}_0 \cdot \sin(\chi_v z')] \quad \text{Gln. 9-2}$$

$$\sum_{\mu} i_{\mu} \cdot \overrightarrow{A_{v,\mu}} = \overrightarrow{B_{\mu}} \quad \text{Gln. 9-2}$$

Die relativ komplex erscheinende Lösung besteht zum Großteil aus Kombinationen der modifizierten Besselfunktionen erster (I_0 , I_1) und zweiter (K_0 , K_1) Gattung. Die Nomenklatur ist analog zur Literaturquelle [97]. Die Besselfunktionen können zur analytischen Lösung der Diffusionsgleichung herangezogen werden. Die Eigenschaften der modifizierten Besselfunktionen erlauben jedoch keine Anwendung auf dünne Schichten, da bei dünner werdender Schichtdicke die Argumente so groß werden, dass die Funktionswerte sehr schnell gegen unendlich konvergieren oder unendlich nah bei null liegen (Abb. 9.2).

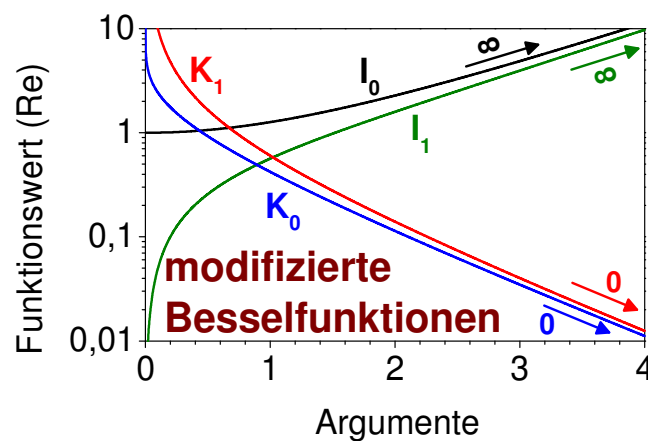


Abb. 9.2: Realteil(Re)-Verhalten der modifizierten Besselfunktionen erster ($I_0(x)$, $I_1(x)$) und zweiter ($K_0(x)$, $K_1(x)$) Gattung ($\lim_{x \rightarrow \infty} (I_0(x), I_1(x)) \rightarrow \infty$; $\lim_{x \rightarrow \infty} (K_0(x), K_1(x)) \rightarrow 0$)

Die Zahlenbereiche (z.B. CXT = complex extended-precision) können diese Werte nicht mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben. Wie vereinfacht in Gln. 9-2 dargestellt, ist die bekannte Matrix $\overrightarrow{A_{v,\mu}}$ und der bekannte Vektor $\overrightarrow{B_\mu}$ mit dem unbekannten Vektor i_μ verknüpft. Dieser (i_μ) kann in einfachen Fällen beispielsweise mit einem Gaußalgorithmus ermittelt werden. In dünnen Schichten sind jedoch die mathematischen Umformschritte und das Ausführen von Rechenoperationen aufgrund der Zahlendimension nicht mit nötiger Genauigkeit möglich.

Ein alternativer mathematischer Weg zur Lösung des Diffusionsproblems ist demnach notwendig. Das schon seit vielen Jahren probate Mittel zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen ist die Methode der finiten Elemente. Das numerische Lösungsverfahren ist aufgrund der Probendimensionierung (Schichtdicke) und dadurch entstehender mathematischer Probleme unumgänglich.

9.2 Ladungsträgerverteilung in dünner Schicht und Wafer

Das in den nächsten Kapiteln präsentierte elektrische Verhalten wird durch die Diffusion der Ladungsträger bestimmt. Die Ladungsträgerverteilung in der Probe ist demnach ursächlich für alle durch den Schottky-Kontakt gesammelten Ströme. Diese Arbeit fokussiert sich auf Elektronenstrahl gestützte Untersuchungsmethoden. Demzufolge wird die sich aus dem Elektronenstrahlbeschuss ergebende Ladungsträgerverteilung berechnet. Die Simulationen werden exemplarisch an zwei unterschiedlich dicken Proben für die Minoritätsladungsträgerdichte durchgeführt. Aufgrund der Symmetrie muss nur ein "halbes Modell" berechnet werden (Kapitel 3.10.5). Die in Abb. 9.4 und Abb. 9.5 dargestellten Ladungsträgerverteilungen liegen auf der in Abb. 9.3 skizzierten Schnittfläche orthogonal zur Probenoberseite.

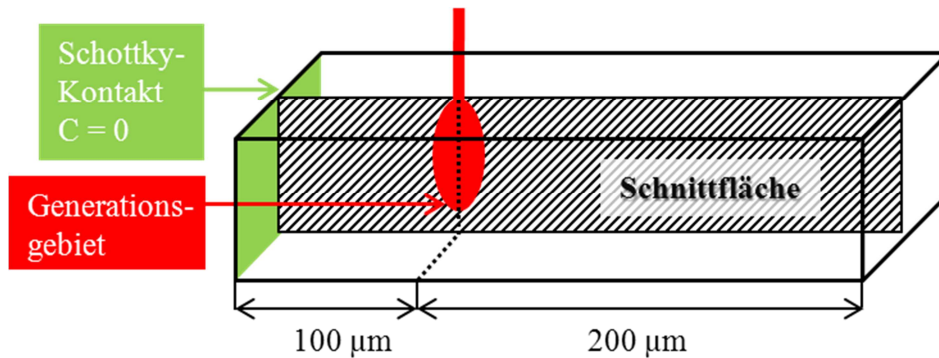


Abb. 9.3: Probenskizze mit vertikalem Schottky-Kontakt; Ladungsträgerkonzentrationen aus Abb. 9.4 (Wafer) und Abb. 9.5 (Schicht) werden auf Schnittfläche berechnet

In Abb. 9.5 ist die Ladungsträgerverteilung in einer 10 μm dünnen Schicht dargestellt. Abb. 9.4 zeigt die Verteilung der Ladungsträger für eine vergleichsweise dicke Probe (Dicke = 100 μm), die stellvertretend für einen Wafer steht. Der Schottky-Kontakt befindet sich in beiden Fällen auf der linken Probenseite und wird mit $C = 0$ simuliert. Eine identische Farbskalierung erlaubt einen direkten Vergleich der Ladungsträgerkonzentrationen. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in Silizium beträgt bei $E_B = 20$ kV ca. $R_e = 3,2$ μm. Das Anregungsvolumen befindet sich vollständig im Probenvolumen. Es ist in beiden Fällen ersichtlich, dass am Einstrahlort, 100 μm vom Schottky-Kontakt entfernt, die Ladungsträgerkonzentration am größten ist (rote Farbgebung). Vom Generationsvolumen ausgehend diffundieren die Ladungsträger in das umliegende Material, wobei sie der Rekombination unterliegen. Ausgehend vom Generationsort nimmt in beiden Fällen (dünne und dicke Probe) die Ladungsträgerkonzentration ab. Während im Fall der dicken Probe eine eher radialsymmetrische (sphärische) Symmetrie zu beobachten ist, tritt im Fall der dünnen Probe eher eine Zylindersymmetrie auf. In der 10 μm dünnen Probe können die Ladungsträger nicht in die Tiefe (in den Abb. 9.5 als Dicke bezeichnet) diffundieren. In beiden Fällen wird im Generationsgebiet die gleiche Anzahl von Ladungsträgern pro Zeit generiert. In der dicken “Wafer“-Probe können die Ladungsträger, unbeeinflusst von der Probendimension, diffundieren. In der dünnen Probe müssen sich hingegen die erzeugten Ladungsträger in ein kleineres Volumen “quetschen“. Ihr limitierter und als isotrop angenommener Diffusionskoeffizient erlaubt keine schnellere Diffusionsbewegung in beispielsweise lateraler Probenrichtung. Bei gleichen Abständen vom Generationsort der Ladungsträger ist eine generelle Zunahme der Ladungsträgerdichte in der dünnen Schicht bei gleichen Injektionsbedingungen (I_B , E_B) erkennbar. Wür-

de die Probendicke von 10 μm auf 5 μm halbiert werden, würde sich die lokale Dichte verdoppeln, und eine Verringerung der 10 μm dicken Probe auf 1 μm führt zu einer Verzehnfachung der lokalen Ladungsträgerdichte (immer unter der Annahme gleicher Injektionsbedingungen).

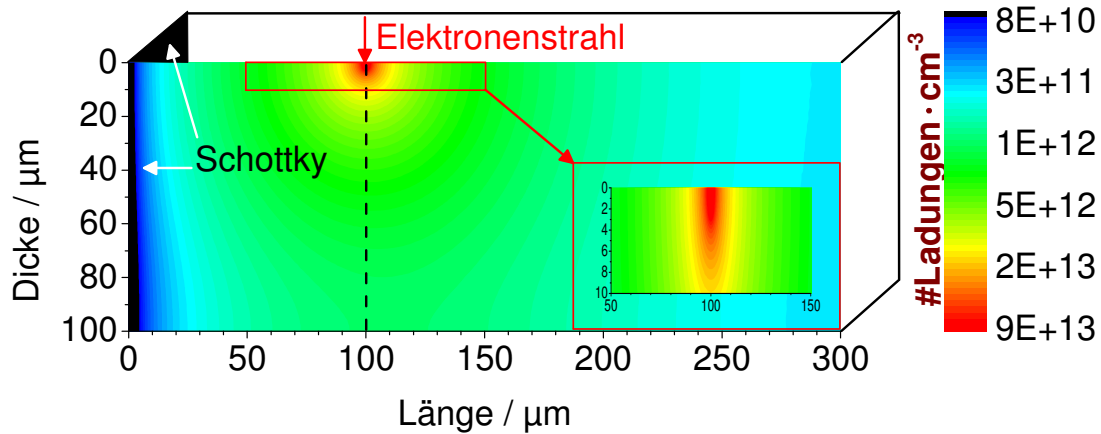


Abb. 9.4: Minoritätsträgerverteilung in einer 100 μm dicken Probe entlang der Schnittfläche aus Abb. 9.3; ($I_B = 100 \text{ pA}$; $E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $L = 100 \mu\text{m}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$)

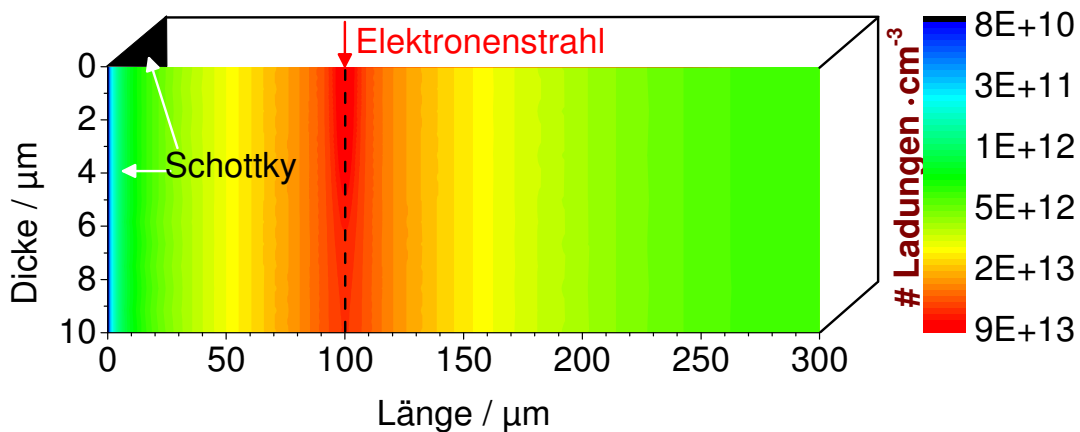


Abb. 9.5: Minoritätsträgerverteilung in einer 10 μm dünnen Siliziumschicht entlang der Schnittfläche aus Abb. 9.3; ($I_B = 100 \text{ pA}$; $E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $L = 100 \mu\text{m}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$)

Die geläufigsten Rekombinationsmechanismen in Silizium sind die strahlende Rekombination, die Shockley-Read-Hall-Rekombination und die Auger-Rekombination. Das Auftreten der

jeweiligen Mechanismen ist von der Ladungsträgerdichte abhängig. Bei steigender Ladungsträgerdichte nimmt der Einfluss der Auger-Rekombination zu. Als dominierender Rekombinationsmechanismus tritt er ab Ladungsträgerdichten größer $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf [98]. Wie in Abb. 9.5 ersichtlich, liegen selbst im unmittelbarem Generationsvolumen die Ladungsträgerdichten unter $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die ausschließliche Beschreibung von Siliziumschichten mit dem Shockley-Read-Hall-Rekombinationsmechanismus ist demzufolge möglich. Die Auger-Rekombination kann vernachlässigt werden.

Das “Hineinquetschen“ der Ladungsträger führt wie gezeigt zu einer Vergrößerung der lokalen Ladungsträgerdichte. Die geringe Probendicke führt nicht nur zu einer betragsmäßigen Änderung der lokalen Ladungsträgerdichte, sondern auch die Symmetrie des Diffusionsgebietes wird beeinflusst. Sie tendiert von einer radialsymmetrischen (Wafer) zu einer eher zylindersymmetrischen Form (Schicht). Die sich daraus ergebenden Vorteile und Vereinfachungen werden in den folgenden Kapiteln ersichtlich.

9.3 Modelloptimierung

Aus dem Abstandsverhalten der Sammlungseffizienz zwischen Generationsort und Schottky-Kontakt können wichtige Materialparameter ermittelt werden.

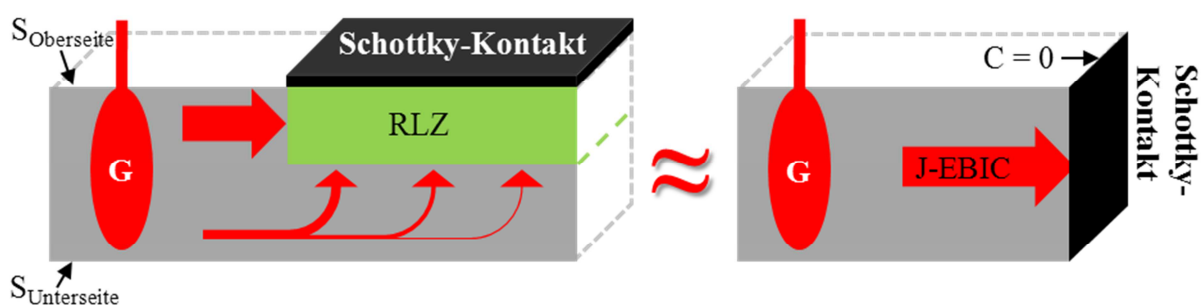


Abb. 9.6: Links: graphische Darstellung der experimentell relevanten Kontaktgeometrie (horizontaler Schottky-Kontakt auf Probenoberseite); rechts: vereinfachtes Modell mit vertikalem Schottky-Kontakt für die Simulation (rote Ellipsen symbolisieren Anregungsvolumen und rote Pfeile den Strom der Minoritätsträger zum Schottky-Kontakt)

Das Aufbringen eines Schottky-Kontaktes und dessen Kontaktierung an einer seitlichen Probenbegrenzungsfläche (Abb. 9.6 rechts) ist aufgrund der geringen Schichtdicke nicht ohne weiteres experimentell zu realisieren. Die praktikablere Lösung ist das Aufbringen eines wie in Abb. 9.6 links dargestellten Schottky-Kontaktes auf der Probenoberseite. Es wird gezeigt, dass die in der horizontalen Kontaktgeometrie (Abb. 9.6 links) durchführbaren Experimente, unter bestimmten Voraussetzungen mit der vertikalen Kontaktgeometrie (Abb. 9.6 rechts) simuliert werden können. Die simulationsbetreffende Modelloptimierung der Kontaktgeometrie hat eine Verringerung des Rechenaufwandes zur Folge. Die Ergebnisse können schneller berechnet und an die experimentell ermittelten Daten angepasst werden.

Im Folgenden werden die Bedingungen diskutiert, bei denen die horizontale Kontaktgeometrie mit der vertikalen Kontaktgeometrie simuliert werden kann. Ausgehend vom Generationsvolumen (rote Ellipse in Abb. 9.6) diffundieren und rekombinieren die Elektron-Loch-Paare. Im Experiment werden die Minoritäten von der Raumladungszone (grün) eingefangen und können am Schottky-Kontakt abgegriffen werden. Die Skizze (Abb. 9.6 links) teilt den gesammelten Minoritätsladungsträgerstrom symbolisch in zwei Teile. Der eine Teil wird direkt am linken Rand der Raumladungszone gesammelt (dicker, roter Pfeil) und der andere Teil diffundiert unter die Raumladungszone. Erst dann erfolgt die Sammlung (dünne, gebogene, rote Pfeile). Wäre der Ladungsträgerdiffusionsstrom unter der Raumladungszone (dünne, gebogene, rote Pfeile) vernachlässigbar, dann würde der überwiegende Teil der Ladungsträger schon am linken Rand des Schottky-Kontaktes gesammelt werden. Die Folge wäre ein ähnliches Sammlungsverhalten wie im vertikalen Kontaktfall, da dort kein Diffusionsstrom unter den Kontakt möglich ist.

Die Simulation der Stromdichteverteilung am Schottky-Kontakt (Abb. 9.8) zeigt die Verteilung der Ladungsträgeranzahl die in 1s pro $1\text{ }\mu\text{m}^2$ durch den Schottky-Kontakt gesammelt werden (= grün-weiß gestreifte Fläche aus Abb. 9.7). Abb. 9.7 gibt Auskunft über die Probengeometrie. Trotz der unendlichen Dünne der Raumladungszone und der sehr großen Diffusionslänge ($L = 100\text{ }\mu\text{m}$) ist in Abb. 9.8 ersichtlich, dass der gesammelte Stromanteil zum Großteil an der Grenze zwischen freier Oberfläche (graue Fläche in Abb. 9.7) und Schottky-Kontakt (grüne Fläche in Abb. 9.7) gesammelt wird. Schon nach wenigen Mikrometern sinkt die pro Fläche und Zeit fließende Ladungsträgeranzahl um ein bis zwei Größenordnungen ab. Durch die hohe Stromdichte an der Grenze zwischen freier Oberfläche und Schottky-Kontakt

kann davon ausgegangen werden, dass nur eine geringe Anzahl der Ladungsträger unter den Kontakt diffundiert und erst dann von der Raumladungszone eingefangen wird.

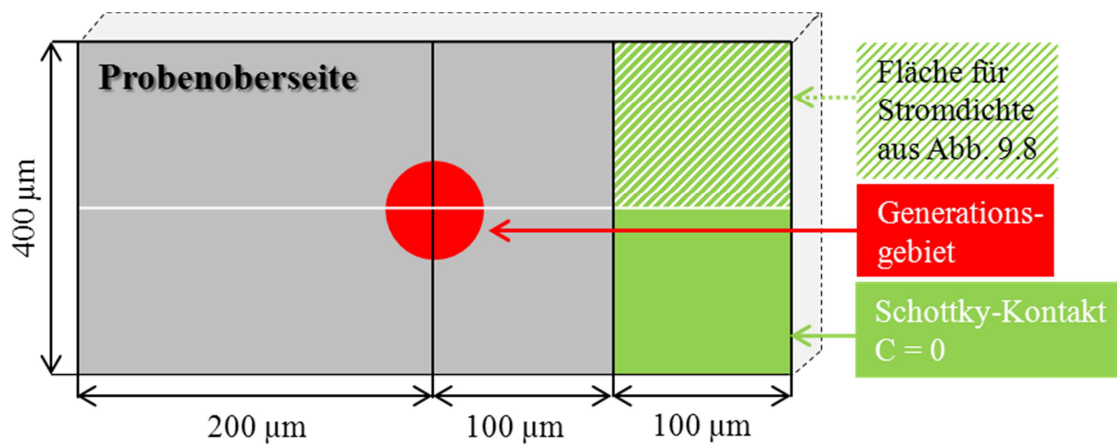


Abb. 9.7: Probenskizze für Stromverteilung auf grün-weiß gestreifter Fläche aus Abb. 9.8

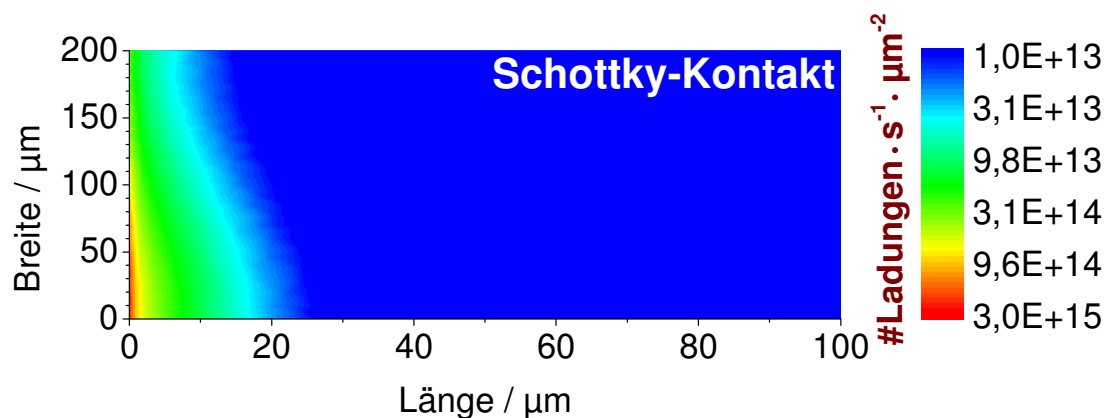


Abb. 9.8: Stromverteilung durch Schottky-Kontakt aus Abb. 9.7; ($I_B = 100 \text{ pA}$; $E_B = 20 \text{ kV}$; Strahlabstand = 100 μm ; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $L = 100 \text{ μm}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Schichtdicke = 10 μm)

Die direkt an der Grenze zwischen freier Oberfläche und Schottky-Kontakt gesammelten Ladungsträger (dicker roter Pfeil in Abb. 9.6 links) bestimmen den EBIC Strom. Eine Vernachlässigung der anderen, unter den Kontakt diffundierenden und dann gesammelten Ladungsträger (dünne gebogene rote Pfeile in Abb. 9.6 links), ist in dünnen Siliziumschichten möglich.

Diese vereinfachte Kontaktgeometrie kommt in den folgenden Abschnitten häufig zur Anwendung. Sie gilt jedoch nur für dünne Schichten.

9.4 Ermittlung der Diffusionslänge aus Phasenverschiebung und Betrag

Die Effizienz einer Solarzelle wird maßgeblich von den Transport- sowie Rekombinationseigenschaften der Minoritätsladungsträger bestimmt. Die Maximierung der Diffusionslänge L , Lebensdauer τ und des Diffusionskoeffizienten D steht im Fokus vieler wissenschaftlicher Untersuchungen. Die Verknüpfung der drei Materialparameter (L , τ , D) ist in Gln. 3-11 dargestellt. Eine mögliche Ermittlung der Diffusionslänge mittels EBIC-Technik wird in diesem Abschnitt mithilfe von Simulationen untersucht. Dafür wird der Einstrahlort des Primärelektronenstrahls in Abhängigkeit zum Schottky-Kontakt variiert und die sich ergebende EBIC-Sammlungseffizienz bzw. der EBIC-Strom am Kontakt ermittelt. Da in Schichten andere Ladungsträgerverteilungen als in Wafern auftreten (Kapitel 9.2) und diese ursächlich für den EBIC-Strom sind, muss das Verhalten des EBIC-Stromes neu betrachtet werden. Die Rechnungen erfolgen im 3D-Raum. Die Simulationen basieren auf eine in der Zeit sinusförmige Modulation des Elektronenstrahls (G_{global} in Abb. 9.9) und somit einem zeitabhängigen EBIC-Strom.

Die Generation der Ladungsträger geschieht in einer definierten Entfernung zum Schottky-Kontakt. Die Minoritätsladungsträger müssen vom Erzeugungsort zum Schottky-Kontakt diffundieren um einen Beitrag zum EBIC-Strom zu liefern. Der Diffusionsweg benötigt Zeit. Die Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und EBIC-Signal wird als Phasenverschiebung bezeichnet. Je weiter entfernt die Generation vom Schottky-Kontakt erfolgt, desto weiter müssen die Ladungsträger zum Kontakt diffundieren und desto größer wird die Phasenverschiebung. Dies kann zum Beispiel an der Verschiebung der Täler oder Maxima zu größeren Zeiten in Bezug zum sinusförmigen Anregungssignal (G_{global}) in Abb. 9.9 beobachtet werden. Die zeitliche Verzögerung in Abhängigkeit vom Generationsort kann zur Charakterisierung der Diffusionslänge genutzt werden.

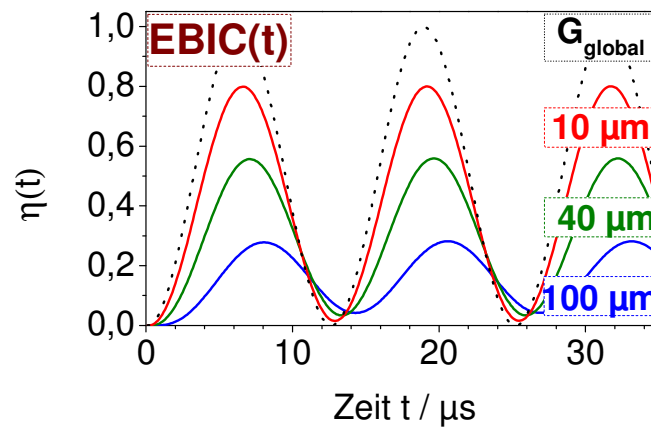


Abb. 9.9: Zeitabhängige EBIC-Sammlungseffizienzen (η) für verschiedene Primärelektronenstrahlabstände zum Schottky-Kontakt ($10\ \mu\text{m}$, $40\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$); G_{global} bezeichnet das Anregungssignal; ($\omega = 5 \cdot 10^5\ \text{Hz}$; $E_B = 20\ \text{kV}$; $D = 25\ \text{cm}^2/\text{s}$; $L = 100\ \mu\text{m}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0\ \text{cm/s}$; Schichtdicke = $10\ \mu\text{m}$)

Die Ladungsträgerdiffusion zum Schottky-Kontakt wird von der Rekombination beeinflusst. Je größer die Entfernung zum Schottky-Kontakt ist, desto länger ist auch der Diffusionsweg und desto mehr Ladungsträger rekombinieren auf dem Weg zum Schottky-Kontakt. Die Folge ist eine vom Generationsort abhängige Amplitude (bzw. Betrag) im Vergleich zum Generationssignal G_{global} (Abb. 9.9). Auch das Betragsverhalten in Abhängigkeit vom Generationsort kann zur Charakterisierung der Diffusionslänge genutzt werden.

Die reine Betrags- und Phasenabhängigkeit in Relation zum Einstrahlort kann mithilfe einer Cross-Spectrum-Analyse und dem Flächenvergleich zwischen Generations- und EBIC-Signal ermittelt werden (Kapitel 3.11). Am Beispiel einer $10\ \mu\text{m}$ dünnen Probe soll das EBIC-Verhalten gezeigt werden. Geschieht die Ladungsträgergeneration außerhalb des Schottky-Kontaktes (Position > 0) zeigt die logarithmische Betragsdarstellung (Abb. 9.10) ein rein lineares Verhalten. Der Betrag des zeitabhängigen EBIC-Stromes kann infolgedessen mit dem Exponentialgesetz (Gln. 9-3) beschrieben werden.

$$I_{\text{EBIC-Amplitude}} = I_0 \cdot e^{-\frac{x}{L}} \quad \text{Gln. 9-3}$$

In Wafern bzw. dicken Proben ist diese Beschreibung aufgrund einer anderen Ladungsträgerverteilung und eines auch aus der Tiefe der Probe kommenden Diffusionsstromes im Allgemeinen nicht möglich. Der Einfluss der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit auf die Ladungsträgerverteilung und auf Gln. 9-3 wird in Kapitel 9.5 erläutert.

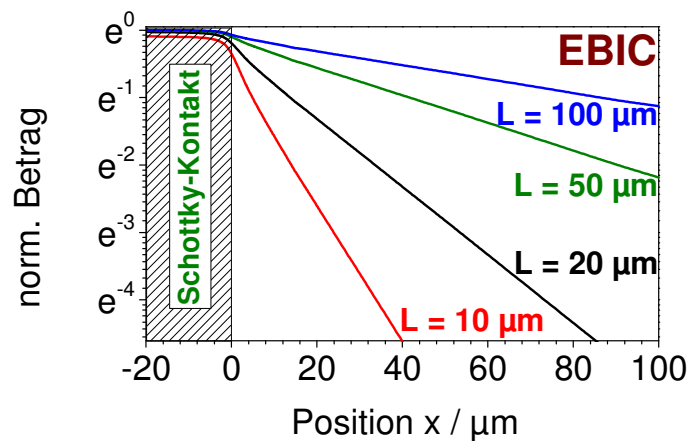


Abb. 9.10: Betrags-Generationsort-Verhalten für verschiedene Diffusionslängen (10 μm , 20 μm , 50 μm , 100 μm) in horizontaler Kontaktgeometrie ($x > 0 \mu\text{m}$ bedeutet Generation außerhalb des Schottky-Kontaktes); ($\omega = 5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$; $E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Schichtdicke = 10 μm)

Abb. 9.11 stellt das vom Einstrahlort des Elektronenstrahls abhängige Phasenverschiebungsverhalten in Abhängigkeit von der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge graphisch dar. Unabhängig von der Diffusionslänge nimmt die Phasenverschiebung bei Annäherung des Elektronenstrahls an den Schottky-Kontakt ab. Erfolgt die Generation der Ladungsträger außerhalb des Schottky-Kontaktes ($x > 0 \mu\text{m}$) kann ein lineares Phasenverschiebungsverhalten beobachtet werden. Der Anstieg der Phasenverschiebung ist, wie in Abb. 9.11 zu sehen, von der Diffusionslänge L abhängig. Eine größere Diffusionslänge bedingt einen steileren Anstieg der Phasenverschiebung, da eine größere Diffusionslänge zu einem größeren Diffusionsgebiet der Ladungsträger führt. In Schichten tritt die Ausbreitung des Diffusionsgebietes durch die Limitierung der Probendicke hauptsächlich in zwei Dimensionen auf und entspricht demnach einer lateralen Vergrößerung des Diffusionsvolumens der Ladungsträger.

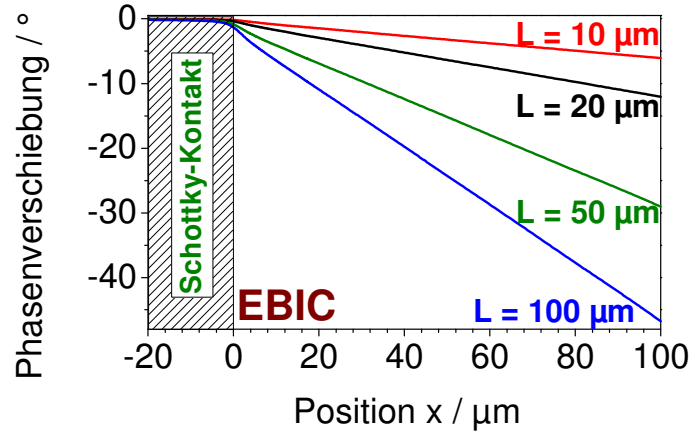


Abb. 9.11: Phasenverschiebung-Generationsort-Verhalten für verschiedene Diffusionslängen (10 μm , 20 μm , 50 μm , 100 μm) in horizontaler Kontaktgeometrie ($x > 0 \mu\text{m}$ meint Generation außerhalb des Schottky-Kontaktes); ($\omega = 5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$; $E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Schichtdicke = 10 μm)

Der Anstieg der Phase, auch als Gradient der Phase ($\text{grad}(\varphi)$) bezeichnet, kann zur Bestimmung der Diffusionslänge genutzt werden. Der Anstieg $\text{grad}(\varphi)$ ist abhängig von der Proben dimension, der Diffusionslänge, dem Diffusionskoeffizient und der Modulationsfrequenz ω des Elektronenstrahls. Beispielsweise nimmt bei einer Vergrößerung der Modulationsfrequenz der Phasenverschiebungsanstieg bis zu einem Sättigungsbereich zu. Die Sättigung der Phasenverschiebung kann auch bei zunehmender Diffusionslänge und einer fest definierten Modulationsfrequenz beobachtet werden (Abb. 9.12). Bei hohen Modulationsfrequenzen oder großen Diffusionsgebieten bestimmt demnach die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Dichteschwankungen (Diffusionskoeffizient) die Phasenverschiebung. Dies erlaubt, wie in Kapitel 9.6.1 diskutiert, eine von den Rekombinationsparametern (L , S) unabhängige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

$$\text{grad}(\varphi)^{-n^*} = \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^{-n^*} = \left(c^* \cdot \frac{L \cdot \omega}{2 \cdot D} \right)^{-n^*} + \left(c^* \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot D}} \right)^{-n^*} \quad \text{Gln. 9-4}$$

Eine dreidimensionale analytische Beschreibung des Phasenverschiebungsverhaltens an dicken Waferproben kann, wie vielfach anhand der FE-Simulation überprüft, auch auf dünne Schichten angewandt werden. Die Charakterisierung erfolgt analog zu [99] mit Gln. 9-4. Die

Anpassungsvariablen für eine 10 μm dünne Siliziumschicht sind $c^* = 1,104$ und $n^* = 2,1$ (horizontale Kontaktgeometrie). Die Übereinstimmung zwischen dem 3D-FE-Ergebnis (rote Punkte) und der analytischen Näherung mit angepassten Koeffizienten (c^* , n^*) ist in Abhängigkeit von der Diffusionslänge in Abb. 9.12 dargestellt.

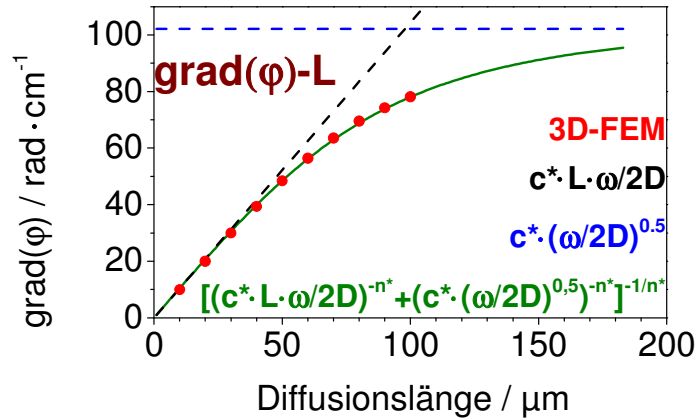


Abb. 9.12: Anstieg der Phasenverschiebung ($\text{grad}(\varphi)$) in Abhängigkeit von der Minoritätsträgerdiffusionslänge für horizontale Kontaktgeometrie; ($\omega = 5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$; $E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Schichtdicke = 10 μm)

Eine effektive Herangehensweise zur Ermittlung der Diffusionslänge in Schichten mithilfe der EBIC-Phasenverschiebung beinhaltet eine erstmalige Ermittlung der Anpassungsparameter c^* , n^* aus FE-Simulationen. Sind c^* und n^* ermittelt, kann die Diffusionslänge aus der Phasenverschiebung mithilfe der analytischen Gleichung (Gln. 9-4) berechnet werden.

Kamm [96] errechnete für dicke Proben unterschiedliche Werte für die Diffusionslänge aus dem Phasenverschiebungsverhalten und dem Betragsverhalten des EBIC-Signales. Er führte diesen Effekt auf die effektive Diffusionslänge (dominiert den Betrag des EBIC-Signals) und der Diffusionslänge des Materials (dominiert die Phasenverschiebung des EBIC-Signals) zurück. In Schichten sind keine Unterschiede in der gefitteten Diffusionslänge zwischen dem exponentiellen Fit (Anpassung an Betrag) und der Phasenverschiebungsberechnung in Schichten zu erwarten. Eine Oberflächen unabhängige Diffusionslängenbestimmung ist nicht möglich. Begründungen und nähere Ausführungen sind im folgenden Kapitel zu finden.

9.5 Effektive Diffusionslänge

In diesem Kapitel wird auf die effektive Diffusionslänge, beeinflusst von der Schichtdiffusionslänge und der Rekombinationsgeschwindigkeit der Oberfläche, eingegangen. Die aus Ladungsträgerverteilungen gewonnenen Erkenntnisse führen am Ende des Kapitels zu der Schlussfolgerung, dass eine unabhängige Ermittlung der Schichtdiffusionslänge mittels EBIC, wie von Kamm [96] postuliert, an Schichten nicht möglich ist.

Die Rekombination an der Oberfläche beeinflusst die Bewegung der Ladungsträger. Die Rekombinationseigenschaften des Materials und der Oberfläche werden zu einem Effektivwert kombiniert (Kapitel 3.4.3). Im Folgenden wird auf die effektive Diffusionslänge eingegangen. Diese ist eine Funktion aus der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge L der Schicht und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S . Effektiv nimmt der Minoritätsladungsträger diese effektive Diffusionslänge L_{eff} war. Die Formel zur analytischen Berechnung der effektiven Diffusionslänge (Gln. 9-7) in einer Schicht mit Dicke W und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S erfolgt aus Gln. 9-5 [100] und Gln. 9-6.

$$\tau_{\text{Oberfläche}} = \frac{W}{S} + \frac{4}{D} \cdot \left(\frac{W}{\pi}\right)^2 \quad \text{Gln. 9-5}$$

$$L_{\text{eff}} = \sqrt{D \cdot \tau_{\text{eff}}} ; \tau_{\text{eff}} = \frac{\tau_{\text{Schicht}} \cdot \tau_{\text{Oberfläche}}}{\tau_{\text{Schicht}} + \tau_{\text{Oberfläche}}} \quad \text{Gln. 9-6}$$

$$L_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{L^2 \cdot D \cdot \tau_{\text{Oberfläche}}}{L^2 + D \cdot \tau_{\text{Oberfläche}}}} \quad \text{Gln. 9-7}$$

Eine graphische Darstellung des Oberflächen- und Diffusionslängenzusammenhangs nach Gln. 9-7 ist für unterschiedliche Diffusionslängen in Abb. 9.13 und für verschiedene Schichtdicken in Abb. 9.14 dargestellt. Dazu wurde die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Schichtoberseite variiert bei konstanter Rekombinationsgeschwindigkeit der Unterseite. FE-Simulation (Punkte in Abb. 9.13 und Abb. 9.14) bestätigen die Anwendbarkeit der analytischen Formulierung (Gln. 9-7).

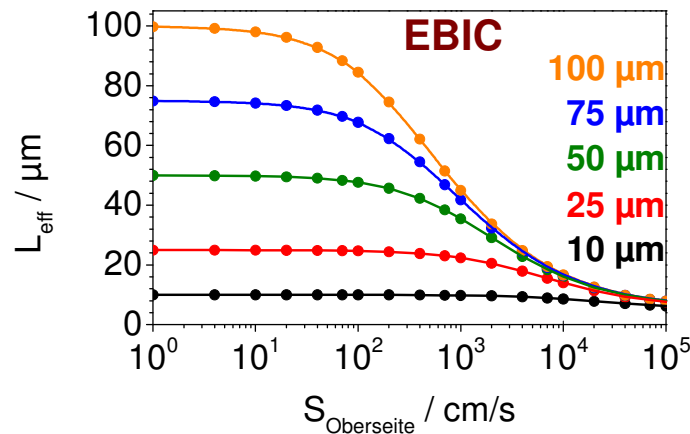


Abb. 9.13: Abhängigkeit zwischen effektiver Diffusionslänge L_{eff} und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit $S_{\text{Oberseite}}$ für verschiedene Schichtdiffusionslängen (10 μm , 25 μm , 50 μm , 75 μm , 100 μm) bei 10 μm Schichtdicke; ($\omega = 5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$; $E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Schichtdicke = 10 μm ; vertikale Kontaktgeometrie)

Abb. 9.13 zeigt die Verringerung der effektiven Diffusionslänge bei Vergrößerung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit $S_{\text{Oberseite}}$. Eine hohe effektive Diffusionslänge bedeutet eine hohe effektive Lebensdauer. Das kann zu einer Verbesserung der Solarzelleneffizienz führen. Abb. 9.13 verdeutlicht, dass der Einfluss von $S_{\text{Oberseite}}$ auf L_{eff} von der Schichtdiffusionslänge abhängt. Eine starke Verringerung der effektiven Diffusionslänge bei $L = 100 \mu\text{m}$ tritt ab $S_{\text{Oberseite}} > 10^2 \text{ cm/s}$ auf. Bei $L = 25 \mu\text{m}$ erfolgt die starke Verringerung von L_{eff} erst für $S_{\text{Oberseite}} > 10^3 \text{ cm/s}$. Unabhängig der hohen Diffusionslänge einer Siliziumschicht kann eine hohe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit eine drastische Reduzierung der effektiven Diffusionslänge und somit der Effizienz zur Folge haben.

Abb. 9.14 stellt den Einfluss der Schichtdicke auf das $L_{\text{eff}}\text{-}S_{\text{Oberseite}}$ -Verhalten dar. Eine Veränderung der Schichtdicke führt zu einer translatorischen Verschiebung der $L_{\text{eff}}\text{-}S_{\text{Oberseite}}$ -Kurve entlang der Abszisse. Die Folge ist ein größerer Einfluss auf die effektive Diffusionslänge bei einer Verringerung der Schichtdicke, da die Ladungsträger dem Oberflächeneinfluss durch die geringer werdende Probendicke stärker ausgesetzt sind.

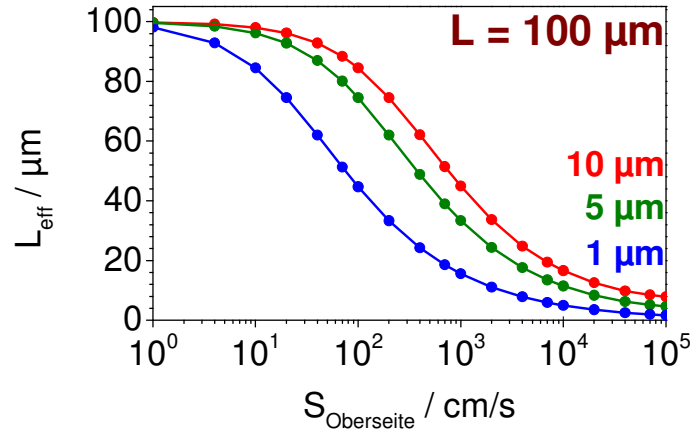


Abb. 9.14: Zusammenhang zwischen effektiver Diffusionslänge L_{eff} und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit $S_{\text{Oberseite}}$ für verschiedene Schichtdicken ($1\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$); ($\omega = 5 \cdot 10^5\ \text{Hz}$; $E_B = 20\ \text{kV}$; $L = 100\ \mu\text{m}$; $D = 25\ \text{cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Unterseite}} = 0\ \text{cm/s}$; vertikale Kontaktgeometrie)

Eine Veränderung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit bei einem festen L führt zu einer Veränderung der Minoritätsladungsträgerverteilung. Die veränderte Ladungsträgerverteilung führt zu einer Veränderung des EBIC-Stromes. Simulationen zeigten, dass in Schichten für eine L , S erzeugende Ladungsträgerdichte bzw. EBIC-Signal ein neues L , S Paar gefunden wird, dass eine nahezu identische Dichteverteilung und demzufolge ein ähnliches EBIC-Signal erzeugt. Die EBIC-Signalszuordnung ist dadurch nicht eindeutig. Ein spezieller Fall ist in Gln. 9-8 dargestellt.

$$\text{EBIC}(L_1, S_1) = \text{EBIC}(L_2, S_2) = \text{EBIC}(L_{\text{eff}}(L_1, S_1), 0) \quad \text{Gln. 9-8}$$

Gln. 9-8 entspricht in den Funktionsargumenten einer reformulierten Beschreibung der effektiven Diffusionslänge. Bezugnehmend auf vorherige Ausführungen zum Verständnis der effektiven Diffusionslänge, gibt es ein L_{eff} , das bei mathematischer Verknüpfung von Oberflächeneinfluss und Diffusionslänge der Schicht durch einen Parameter (L_{eff}) beschrieben werden kann. Die Simulationen zeigten, dass keine eindeutige Zuordnung des EBIC-Signals zu einem hervorruhenden L , S Paar gefunden wird. Es muss angemerkt werden, dass die Simulation als numerisches Berechnungsverfahren keine verallgemeinernde Beweismethode darstellt, da nur eine endliche Anzahl von L , S -Paaren simuliert wurden. Als Beispiel sollen die Ladungsträgerverteilungen für zwei Fälle in einer $10\ \mu\text{m}$ dünnen Schicht betrachtet werden.

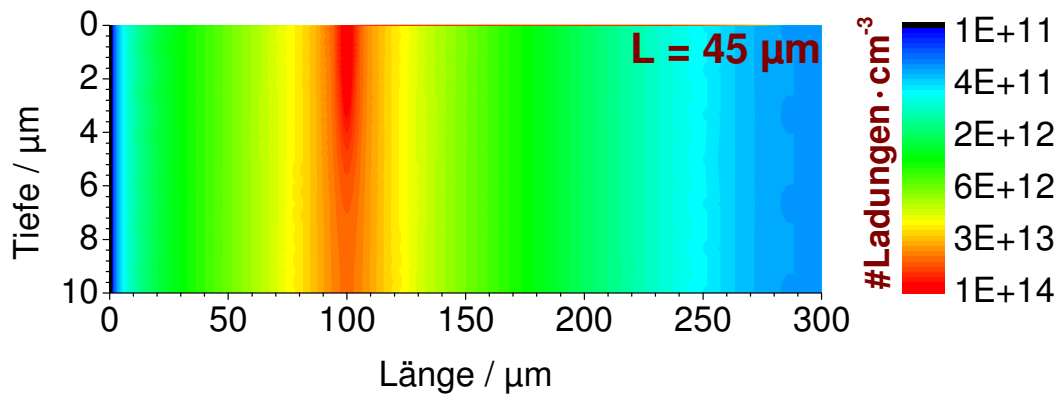


Abb. 9.15: Stationäre Minoritätsladungsträgerverteilung in einer 10 µm dünnen Siliziumschicht entlang der Schnittfläche aus Abb. 9.3; ($I_B = 100$ pA; $E_B = 20$ kV; $D = 25$ cm²/s; $L = 45$ µm; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0$ cm/s)

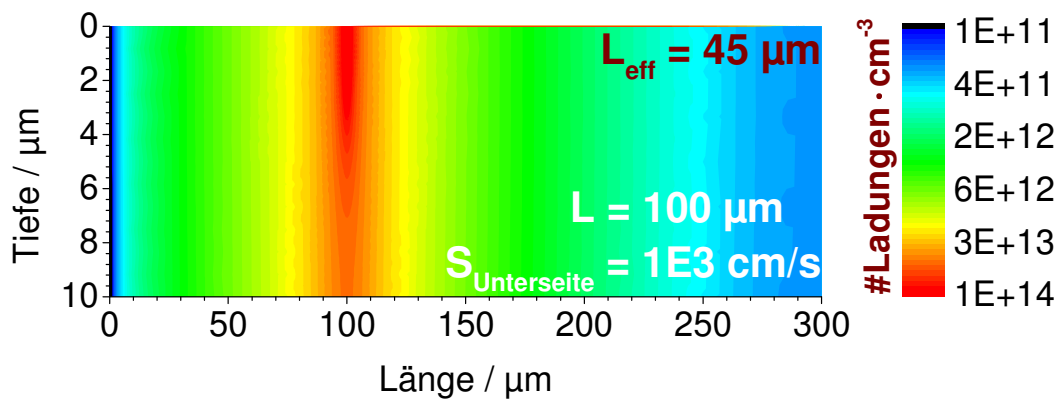


Abb. 9.16: Stationäre Minoritätsladungsträgerverteilung in einer 10 µm dünnen Siliziumschicht ($L_{\text{eff}} = 45$ µm) entlang der Schnittfläche aus Abb. 9.3; ($I_B = 100$ pA; $E_B = 20$ kV; $D = 25$ cm²/s; $L = 100$ µm; $S_{\text{Unterseite}} = 1 \cdot 10^3$ cm/s; $S_{\text{Oberseite}} = 0$ cm/s)

- 1. Fall (Abb. 9.15): Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit beträgt $S = 0$ cm/s und die Diffusionslänge der Schicht $L = 45$ µm. Die resultierende Ladungsträgerverteilung ist in Abb. 9.15 dargestellt. Um den Einstrahlort des Elektronenstrahls, 100 µm vom Schottky-Kontakt entfernt, ist die größte Ladungsträgerdichte erkennbar. Am Schottky-Kontakt (linker Rand) ist die Ladungsträgerdichte, entsprechend der modellierten Randbedingung, null.

- 2. Fall (Abb. 9.16): Die Diffusionslänge der Schicht beträgt $L = 100 \mu\text{m}$. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Probenunterseite beträgt $S_{\text{Unterseite}} = 1 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$. Die Rekombinationsgeschwindigkeit der Oberseite ist $S_{\text{Oberseite}} = 0 \text{ cm/s}$. Aus Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ($1 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$) und Diffusionslänge ($L = 100 \mu\text{m}$) ergibt sich eine effektive Diffusionslänge von $L_{\text{eff}} = 45 \mu\text{m}$. Die Ladungsträgerverteilung ist in Abb. 9.16 dargestellt.

Die Darstellungen (1. Fall: Abb. 9.15 und 2. Fall: Abb. 9.16) besitzen die gleiche Skalierung. Es sind keine Unterschiede in der Ladungsträgerdichte erkennbar. Auch die integrale Ladungsträgeranzahl über das Probenvolumen ($\int c_{\text{Ladungsträger}} dV_{\text{Probe}} = 1,2 \cdot 10^6$) unterscheidet sich in beiden Fällen nur ab der zweiten Nachkommastelle. Die unterschiedlichen Halbleiterparameter aus Fall 1 und 2 rufen eine nahezu gleiche Ladungsträgerverteilung hervor. Der prozentuale Unterschied in der Ladungsträgerdichteverteilung zwischen Abb. 9.15 und Abb. 9.16 beträgt lokal maximal 1,2 % (siehe Anhang Abb. A 6). Durch die nahezu identische Ladungsträgerverteilung ist auch das EBIC-Signal in den beiden Fällen ununterscheidbar.

Die rein exponentielle Beschreibung des Betragsverhaltens behält ihre Gültigkeit, auch wenn ein Oberflächeneinfluss existiert. In Gln. 9-3 wird lediglich L durch L_{eff} ersetzt. Gleiches gilt für die vom Einstrahlort des Elektronenstrahls abhängige lineare Phasenverschiebung. Die sich stark gleichende Ladungsträgerverteilung führt auch dort zu einer Ersetzung von L zu L_{eff} . Die Berechnung von L_{eff} erfolgt nach Gln. 9-7.

Eine unabhängige Ermittlung der Diffusionslänge und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit mittels Elektronenstrahl induzierter Überschussladungsträger aus dem Betrags- oder Phasenverschiebungsverhalten ist infolgedessen nicht möglich. Da an Proben immer eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit existiert, können nach den Simulationen in dünnen Schichten lediglich die effektiven Größen ermittelt werden.

9.6 Ermittlung des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient der Ladungsträger D verknüpft L_{eff} bzw. L mit τ_{eff} bzw. τ (Gln. 3-11). Im folgenden Kapitel werden Simulationen zur Phasenverschiebung und Abklingmessungen vorgestellt, die eine Ermittlung von D in Schichten zulassen.

9.6.1 Phasenverschiebung

Inhalt der folgenden Ausführungen ist die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten aus dem Anstieg der Phasenverschiebung $\text{grad}(\varphi)$ (siehe Abb. 9.11) in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz des Elektronenstrahls. Dazu wird exemplarisch eine $10\text{ }\mu\text{m}$ dünne Schicht verwendet. Die effektive Schichtdiffusionslänge soll $L_{\text{eff}} = 10\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

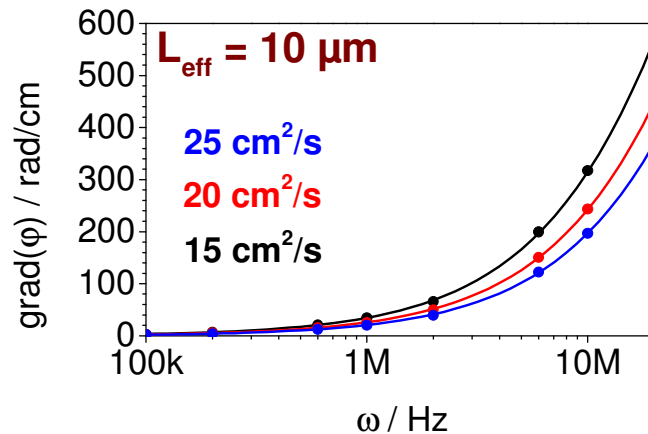


Abb. 9.17: Abhängigkeit des Anstiegs der Phasenverschiebung $\text{grad}(\varphi)$ von der Elektronenstrahlmodulationsfrequenz ω für verschiedene Diffusionskoeffizienten D ($15\text{ cm}^2/\text{s}$, $20\text{ cm}^2/\text{s}$, $25\text{ cm}^2/\text{s}$); Punkte sind Ergebnisse der 3D-FE-Simulationen und Linien ergeben sich aus Gln. 9-4; ($E_B = 20\text{ kV}$; $L_{\text{eff}} = 10\text{ }\mu\text{m}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0\text{ cm/s}$; Probendicke = $10\text{ }\mu\text{m}$; vertikale Kontaktgeometrie)

Es ist in Abb. 9.17 ersichtlich, dass bei Veränderung der Elektronenstrahlmodulationsfrequenz ω für drei simulierte Diffusionskoeffizienten ($15\text{ cm}^2/\text{s}$, $20\text{ cm}^2/\text{s}$, $25\text{ cm}^2/\text{s}$) ein unterschiedliches Verhalten des Anstiegs der Phasenverschiebung auftritt. Die globale $\text{grad}(\varphi)$ - ω -Kurvenform bleibt hingegen erhalten. Bei Erhöhung der Modulationsfrequenz nimmt der $\text{grad}(\varphi)$ -Wert zu. Bei kleinen Diffusionskoeffizienten ($15\text{ cm}^2/\text{s}$) ist ein vergleichsweise größerer Anstieg der Phasenverschiebung als bei größeren Diffusionskoeffizienten erkennbar. Die Ursache ist der langsamere Diffusionsprozess bei kleinerem Diffusionskoeffizient, da die benötigte Diffusionszeit vom Ort der Generation zum Schottky-Kontakt zunimmt. Ein steileres $\text{grad}(\varphi)$ -Verhalten ist die Folge. Das Verhalten der Phasenverschiebung ist, wie in Abb. 9.11 ersichtlich, von der (effektiven) Diffusionslänge abhängig. Diese (L_{eff}) kann durch ortsabhängige Betragsmessungen unabhängig von D ermittelt werden.

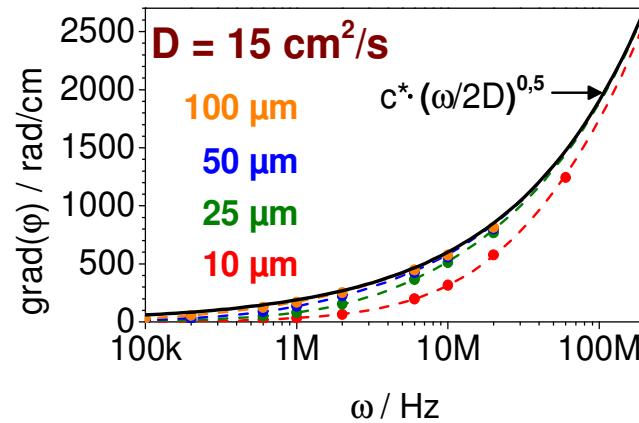


Abb. 9.18: Abhängigkeit des Anstiegs der Phasenverschiebung $\text{grad}(\varphi)$ von der Elektronenstrahlmodulationsfrequenz ω für verschiedene effektive Diffusionslängen L_{eff} ($10\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$); Punkte sind Ergebnisse der 3D-FE-Simulationen und Linien ergeben sich aus Gln. 9-4 bzw. Gln. 9-9; ($E_B = 20\ \text{kV}$; $D = 15\ \text{cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0\ \text{cm/s}$; Probendicke = $10\ \mu\text{m}$; vertikale Kontaktgeometrie)

Die auftretende Phasenverschiebung ist bei kleinen Modulationsfrequenzen von der Größe des Diffusionsgebietes und damit von der Diffusionslänge der Ladungsträger (Abb. 9.11, Abb. 9.17) und von der Geschwindigkeit der Diffusion (Diffusionskoeffizient) abhängig. Diese Abhängigkeit ändert sich bei größeren Modulationsfrequenzen. Bei hohen Modulationsfrequenzen des Elektronenstrahls dominiert die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Dichteschwankungen (d.h. die Geschwindigkeit der Diffusion) die Phasenverschiebung. Dies erlaubt eine von dem Rekombinationsparameter L_{eff} (L , S) unabhängige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Abb. 9.18 stellt das $\text{grad}(\varphi)$ -Verhalten in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω für verschiedene L_{eff} ($10\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$) bei konstantem Diffusionskoeffizient ($D = 15\ \text{cm}^2/\text{s}$) dar. Es ist ersichtlich, dass sich für verschiedene $\text{grad}(\varphi)$ -Kurven bei kleinen Modulationsfrequenzen unterschiedliche $\text{grad}(\varphi)$ -Werte ergeben. Bei hohen Frequenzen ω , vorzugsweise oberhalb von $100\ \text{MHz}$, nähern sich diese zuerst L_{eff} abhängigen Kurven der schwarzen Grenzkurve (Gln. 9-9) an.

$$\text{grad}(\varphi) = c^* \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot D}} \quad \text{Gln. 9-9}$$

Die Grenzkurve (Gln. 9-9) hängt primär von der Modulationsfrequenz ω und dem Diffusionskoeffizient D ab. Eine von L_{eff} unabhängige Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ist infolgedessen bei hohen Modulationsfrequenzen möglich. Die Konstante c^* ist ein Anpassungsparameter der sich aus der Probenabmessung ergibt und mittels dreidimensionaler FE-Simulationen ermittelt werden kann.

Die von L_{eff} unabhängige Ermittlung des Diffusionskoeffizienten verlangt bei kleiner werdendem L_{eff} größer werdende Modulationsfrequenzen. Elektronenstrahl gestützte Untersuchungsmethoden erlauben Modulationsfrequenzen von mehreren 10 MHz. Höhere Modulationsfrequenzen im Bereich von einigen Gigahertz können beispielsweise mittels Lichtanregung (Light beam induced current = LBIC) erzeugt werden (siehe: Newport High Efficiency Phase Modulators). Die analytischen Gleichungen (Gln. 9-3, Gln. 9-4) gelten dort analog zur Elektronenstrahlanregung. Die veränderten Anregungsbedingungen verlangen lediglich eine neue Ermittlung der Anpassungsparameter c^* , n^* (Gln. 9-4) per 3D-FE-Simulationen.

9.6.2 Abklingverhalten

Im vorherigen Kapitel wurde eine Methode zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in Schichten aus der zeitlichen Verschiebung des modulierten Elektronenstrahls und dem gemessenen EBIC-Signal vorgestellt. In diesem Abschnitt wird mit Simulationen überprüft, ob eine Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in Schichten mittels zeitlicher Abklingmessungen (Relaxation) möglich wäre. Der simulierte Probenaufbau ist als zweidimensionale Seitenansicht in Abb. 9.6 rechts dargestellt.

In einem festen Abstand zum Schottky-Kontakt erzeugt der Elektronenstrahl (nicht moduliert) Elektron-Loch-Paare. Nach einer Zeit t kann ein zeitlich unabhängiges EBIC-Signal $j_{\text{stationär}}$ am Schottky-Kontakt gemessen werden. Der hier betrachtete Fall bezieht sich auf das abrupte Abschalten des Elektronenstrahls. Dadurch stoppt die Ladungsträgergeneration und der EBIC-Strom nimmt zeitlich ab bzw. klingt ab. Die zeitabhängige Form des EBIC-Stromes, bezogen auf das stationäre EBIC-Signal $j_{\text{stationär}}$, ist für verschiedene Elektronenstrahlabstände zum Schottky-Kontakt in Abb. 9.19 dargestellt.

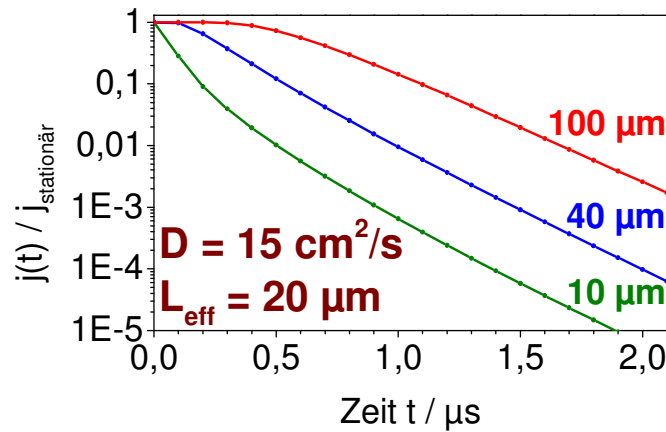


Abb. 9.19: Zeitliche Abhängigkeit des auf $j_{\text{stationär}}$ normierten EBIC-Signales $j(t)$ nach dem Abschalten des Elektronenstrahls für verschiedene Abstände des Elektronenstrahls zum Schottky-Kontakt ($10 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$); ($E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 15 \text{ cm}^2/\text{s}$; $L_{\text{eff}} = 20 \mu\text{m}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Probendicke = $10 \mu\text{m}$; vertikale Kontaktgeometrie)

Die zeitliche Verringerung des EBIC-Signals, nach der Abschaltung des Elektronenstrahls, ist bei allen Generationsabständen ($10 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$) in Relation zum Schottky-Kontakt erkennbar. Bei kleinen Strahlabständen erfolgt der EBIC-Stromabfall schneller im Vergleich zu größeren Distanzen. Zum zeitlichen Beginn kann ein $j(t)/j_{\text{stationär}}$ -Plateau beobachtet werden, das bei zunehmendem Strahlabstand eine ausgeprägtere Form aufweist. Besonders deutlich ist dies bei einem Strahlabstand von $100 \mu\text{m}$ zum Schottky-Kontakt im Vergleich zu einem nahezu nichtexistenten Plateau bei $10 \mu\text{m}$ Strahlabstand beobachtbar. Nach dem Abschalten des Elektronenstrahls werden sich am vormaligen Einstrahlort die Dichteverhältnisse der Ladungsträger ändern. Diese Veränderung in der Ladungsträgerdichte wird sich abhängig vom Diffusionskoeffizient im Material hin zum Schottky-Kontakt ausbreiten. Erst wenn die veränderten Ladungsträgerdichten am Schottky-Kontakt bzw. in dessen Nähe angelangt sind, fließt ein veränderter EBIC-Strom. Je weiter entfernt vom Schottky-Kontakt die Abschaltung stattfindet, desto länger brauchen die veränderten Dichteverhältnisse zum Schottky-Kontakt, um dort einen veränderten EBIC-Strom zu erzeugen. Die Folge ist ein je nach Entfernung unterschiedlich stark ausgeprägtes EBIC-Plateau.

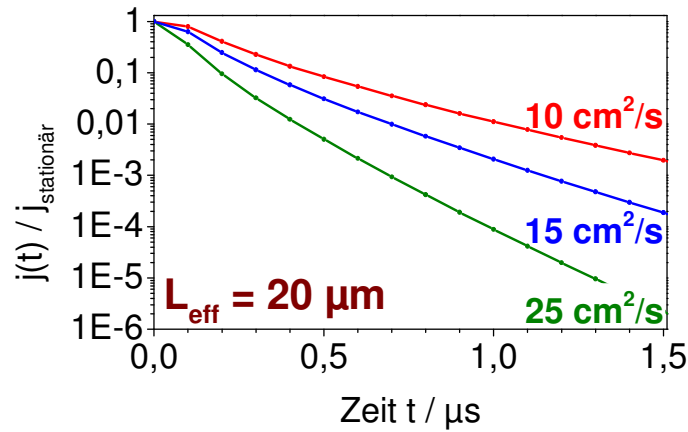


Abb. 9.20: Zeitliche Abhängigkeit des auf $j_{\text{stationär}}$ normierten EBIC-Signales $j(t)$ nach dem Abschalten des Elektronenstrahls für verschiedene Diffusionskoeffizienten ($10 \text{ cm}^2/\text{s}$, $15 \text{ cm}^2/\text{s}$, $25 \text{ cm}^2/\text{s}$); ($E_B = 20 \text{ kV}$; $L_{\text{eff}} = 20 \text{ μm}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Probendicke = 10 μm ; vertikale Kontaktgeometrie; Elektronenstrahlabstand zum Schottky-Kontakt = 20 μm)

Für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten aus Abklingmessungen müssen die EBIC-Kurven für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten unterscheidbar sein. Abb. 9.20 stellt die simulierten EBIC-Kurven für verschiedene Diffusionskoeffizienten bei konstanter Diffusionslänge ($L_{\text{eff}} = 20 \text{ μm}$) dar. Bei größer werdenden Diffusionskoeffizienten erfolgt ein zeitlich schnellerer Signalabfall. Im Umkehrschluss bedingt ein kleiner Diffusionskoeffizient ein zeitlich längeres Abklingen, aufgrund der langsameren Ausbreitung der Ladungsträgerdichteveränderungen zum Schottky-Kontakt. Eine Ermittlung des Diffusionskoeffizienten aus Abklingmessungen ist demzufolge auch in Schichten möglich. Es gilt zu beachten, dass das zeitliche Abklingverhalten nicht nur von der Geschwindigkeit der Diffusion (Diffusionskoeffizient) sondern auch von der Größe des Diffusionsgebietes (L_{eff}) beeinflusst wird (siehe Anhang Abb. A 7). Eine von L_{eff} unabhängige Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ist mittels der Abklingmethode nicht zu erwarten.

Die Ermittlung der effektiven Diffusionslänge (z.B. aus dem Betragsverhalten) ist unerlässlich, da erst anschließend die simulierten Kurven für eine feste effektive Diffusionslänge und einem variablen Diffusionskoeffizient an die Messungen angepasst werden können.

9.7 Kapitelzusammenfassung

In Kapitel 9 wurden 3D-FE-Simulationen an dünnen Schichten präsentiert, da eine analytische Beschreibung der Ladungsträgerverteilung in dünnen Schichten nicht möglich ist (Kapitel 9.1). Folgende neue Erkenntnisse konnten aus den Simulationen gewonnen werden:

- Die Ladungsträgerdichte zeigt eine eher zylindersymmetrische Verteilung um den Einstrahlort des Elektronenstrahls.
- Trotz einer höheren Ladungsträgerdichte in Schichten im Vergleich zu Wafern kann die Beschreibung der Rekombination durch die Shockley-Read-Hall Gleichung erfolgen.
- Das Abstandsgesetz des EBIC-Betrages und der EBIC-Phasenverschiebung zwischen Einstrahlort des Elektronenstrahls und Schottky-Kontakt kann analytisch mit Gln. 9-3 und Gln. 9-4 ermittelt werden.
- Der Zusammenhang zwischen effektiver Diffusionslänge, Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und Schichtdiffusionslänge kann mit Gln. 9-7 beschrieben werden.
- Simulationen zeigen, dass mit der EBIC-Technik nur die effektive Diffusionslänge der Schicht ermittelt werden kann.
- In Schichten kann der Diffusionskoeffizient aus der Phasenverschiebung oder dem zeitlichen Abklingverhalten des EBIC-Signales abhängig von L_{eff} ermittelt werden.
- Bei Modulationsfrequenzen $\omega > 100$ MHz kann der Diffusionskoeffizient auch unabhängig von L_{eff} aus der Phasenverschiebung des EBIC-Signales bestimmt werden (Gln. 9-9).
- Die analytische Beschreibung der Phasenverschiebung verlangt FE-Simulationen zur Ermittlung der Probendimension abhängigen Konstanten in Gln. 9-4 und Gln. 9-9.
- Die horizontale Kontaktgeometrie kann in den Simulationen für Schichten vereinfachend mit der vertikalen Kontaktstruktur genähert werden.

Die Erkenntnisse dieses Kapitels beruhen auf numerischen Simulationen im 3D-Raum. Sie bilden ein Grundverständnis für die EBIC-Technik in Schichten. Der nächste Schritt ist die Anwendung und Prüfung der gewonnenen Erkenntnisse in Experimenten.

Kapitel 10

3D – Raumladungseffekte

Die Trennung und Sammlung von Ladungsträgern wird in Solarzellen durch die Raumladungszone durchgeführt. Ob die Ladungsträger die Raumladungszone erreichen hängt von der Lebensdauer bzw. Diffusionslänge der Ladungsträger ab. Die häufig verwendete Raumladungszonegeometrie zeigt Abb. 10.1 (a). Die Simulationen beschäftigen sich mit einer veränderten Raumladungszonenanordnung, dargestellt in Abb. 10.1 (b). Dabei wird der Weg der Ladungsträger zur Raumladungszone verringert, indem die Raumladungszone in die Tiefe der Basis hineinreicht. Die Folge ist, dass auch tief im Material generierte Ladungsträger getrennt werden und zum oberen Kontakt gelangen können. Somit wird die laterale, näherungsweise zweidimensionale (2D) Struktur der Raumladungszone (Abb. 10.1 (a)) in die Tiefe des Halbleitervolumens erweitert (Abb. 10.1 (b)). Die in die Tiefe des Halbleiters reichende Raumladungszone wird als dreidimensionale (3D) Raumladungszone bezeichnet. Defekte können 3D-Raumladungszonen hervorrufen.

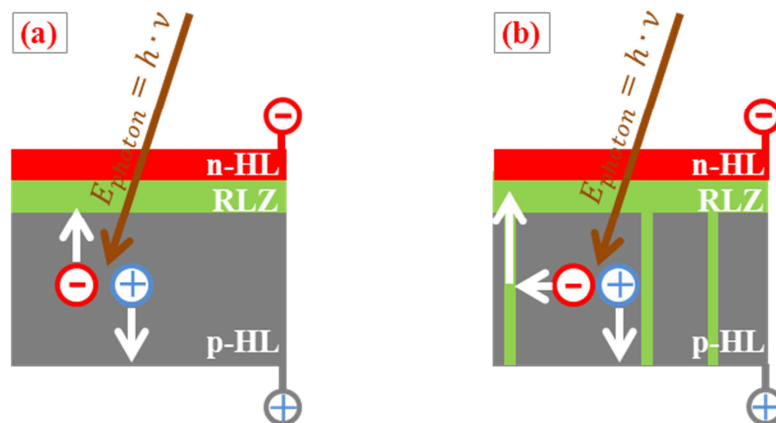


Abb. 10.1: Graphische Darstellung einer Solarzelle mit “lateraler“ Raumladungszone (a) und 3D-Raumladungszone (b)

Zum jetzigen Zeitpunkt konnten keine Modelle oder Simulationen in der verfügbaren Literatur gefunden werden, welche die Auswirkungen von 3D-Raumladungszonen, hervorgerufen durch 1D- und 2D-Kristalldefekte, simulieren. Das Kapitel umfasst folgende Schwerpunkte:

- Einführung in 1D- und 2D-Kristalldefekt verursachte 3D-Raumladungseffekte (Kapitel 10.1)
- Simulation der 3D-Raumladungszoneneinflüsse auf den EBIC-Kurzschlussstrom
- Simulation des 3D-Raumladungszoneneinflusses auf den Kurzschlussstrom einer Dünnschichtsolarzelle

Die Sammlung und Trennung der Ladungsträger durch 3D-Raumladungszonen wird auf Basis der Diffusionsgleichung (Gln. 3-9) modelliert. Die Lösung erfolgt durch die Methode der finiten Elemente.

10.1 Phänomenologie

In diesem Kapitel werden Messungen an 1D- und 2D- Defekte gezeigt, die eine Raumladungszonenveränderung, wie schematisch in Abb. 10.1 (b) dargestellt wird, erzeugen können.

10.1.1 Raumladungszonen an 2D-Defekte

Am 2D-Defekt des Versetzungsnetzwerkes findet Sammlung und Transport von Minoritätsladungsträgern statt [101] [102] [103]. Die aus der Literatur entnommene Darstellung (Abb. 10.2) zeigt eine EBIC-Messung an einer gebondeten p-Silizium Probe. Zwischen den beiden einkristallinen Probenhälften befindet sich das Versetzungsnetzwerk. Es ist ein EBIC-Strom (helle Bereiche) erkennbar, wenn der Elektronenstrahl Ladungsträger im Material unterhalb des Schottky-Kontaktes (heller flächiger Bereich in linker oberer Probenecke) und am Versetzungsnetzwerk (heller Streifen) generiert. Aus der EBIC-Messung sind die Ladungssammlung am Versetzungsnetzwerk und der Transport entlang des Versetzungsnetzwerkes zum Schottky-Kontakt erkennbar.

Aus der Literatur ist bekannt [104], dass sich um Versetzungen und somit um Versetzungsnetzwerke eine Raumladungszone ausbilden kann (Kapitel 3.5). Diese wird durch versetzungsinduzierte Trapzustände hervorgerufen. Das Phänomen des Ladungsträgertransportes

entlang des Netzwerkes wird in [102] diskutiert. Die Ladungsträgerbewegung entlang des Netzwerkes ist über mehrere Millimeter möglich. Die Ladungsträgersammlungs- und Transporteigenschaften von Versetzungsnetzwerken könnten genutzt werden, um Raumladungszonenstrukturen, wie in Abb. 10.1 (b) dargestellt, zu erzeugen. Eine mögliche Effizienzverbesserung in Solarzellen wäre denkbar. Die Erzeugung und das Einbringen von Versetzungsnetzwerken in eine Solarzelle ist jedoch ein aufwendiger und somit ökonomisch unrentabler Prozess.

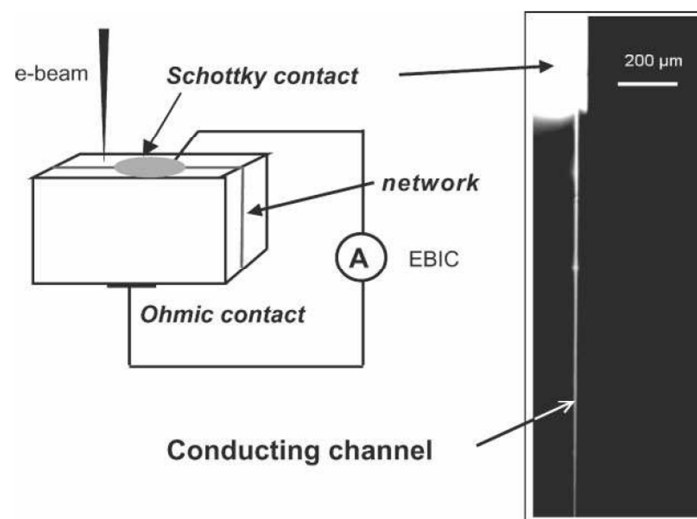


Abb. 10.2: EBIC-Messung an Versetzungsnetzwerk (rechts) mit zugehörigem schematischem Probenaufbau aus [103]; helle Bereiche bedeuten höheren EBIC-Strom als dunkle Gebiete

Die von Versetzungsnetzwerken erzeugte Raumladungszone wird im fortlaufenden als 2D-Defekt Raumladungszone bezeichnet.

10.1.2 Raumladungszonen an 1D-Defekte

Abb. 10.3 (links) zeigt das Backside-EBIC-Messergebnis an einer p-leitenden, multikristallinen Ribbon Growth on Substrate Siliziumprobe (RGS-Si). Es sind helle, punktförmige sowie Agglomerationen von hellen, punktförmigen Gebieten erkennbar. Diese Gebiete stehen für einen hohen EBIC-Strom im Vergleich zu den dunklen umgebenden Bereichen. Die Wahrscheinlichkeit, dass auf der Oberseite generierte Ladungsträger zur Raumladungszone (Probenunterseite) diffundieren ist aufgrund der geringen Diffusionslänge in multikristallinem

RGS-Silizium [105] im Vergleich zur Probendicke (300 μm) sehr unwahrscheinlich und begründet die dunklen Bereiche in der Backside-EBIC-Messung.

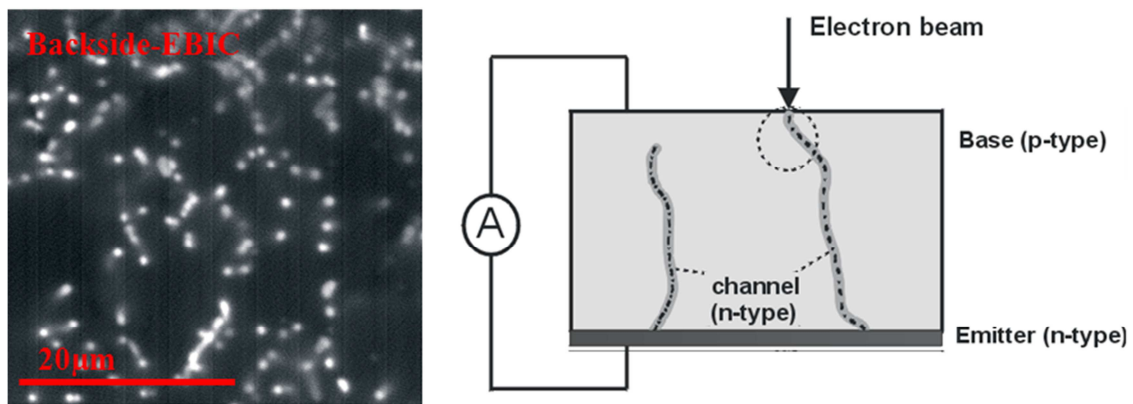


Abb. 10.3: Backside-EBIC-Messung zeigt punktförmige Hellkontraste an einer mc-Siliziumprobe (links); schematische Probengeometrie (rechts); helle Bereiche stehen für einen höheren EBIC-Strom als dunklere Gebiete

Die hellen Bereiche der Backside-EBIC-Messung können mit im Material vorhandenen zylinderförmigen Raumladungszonen erklärt werden. In der Literatur werden mit Sauerstoffpräzipitate dekorierte Versetzungen für die Bildung der Raumladungszone im Material genannt [106] [107]. Bei einer existierenden Verbindung zwischen Defekt induzierter Raumladungszone und Schottky-Kontakt besteht die Möglichkeit, dass sich die Elektronen (Minoritätsträger) zur Raumladungszone des Schottky-Kontaktes durch die Defekt induzierte Raumladungszone bewegen. Dies entspräche einem ähnlichen Verhalten, wie es auch an Versetzungsnetzwerken beobachtet wird. Schematisch ist der Erklärungsansatz der Defekt induzierten Raumladungszone (Channel) in einer p-dotierten Siliziumprobe in Abb. 10.3 (rechts) dargestellt. Mithilfe des Channels können die punktförmigen, hellen Backside-EBIC-Kontraste erklärt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Channel-Ausbildung in RGS-Silizium ist durch den in [106] als “RGS slow“ bezeichneten Temperaturprozess gegeben. Die Erzeugung und Integrationsfähigkeit des Phänomens auf andere Silizium basierte Herstellungsverfahren ist offen und wird im Rahmen der Arbeit nicht behandelt.

Die Raumladungszone, welche durch die mit Sauerstoffpräzipitate dekorierten Versetzungen erzeugt wird, wird im fortlaufenden als 1D-Defekt Raumladungszone bezeichnet.

10.2 Modell Raumladungszone 2D-Defekt

Dieser Abschnitt behandelt die Modellierung des Ladungssammelungs- und Transportverhaltens an der 2D-Defekt (Versetzungsnetzwerk) erzeugten Raumladungszone bezogen auf die EBIC-Technik.

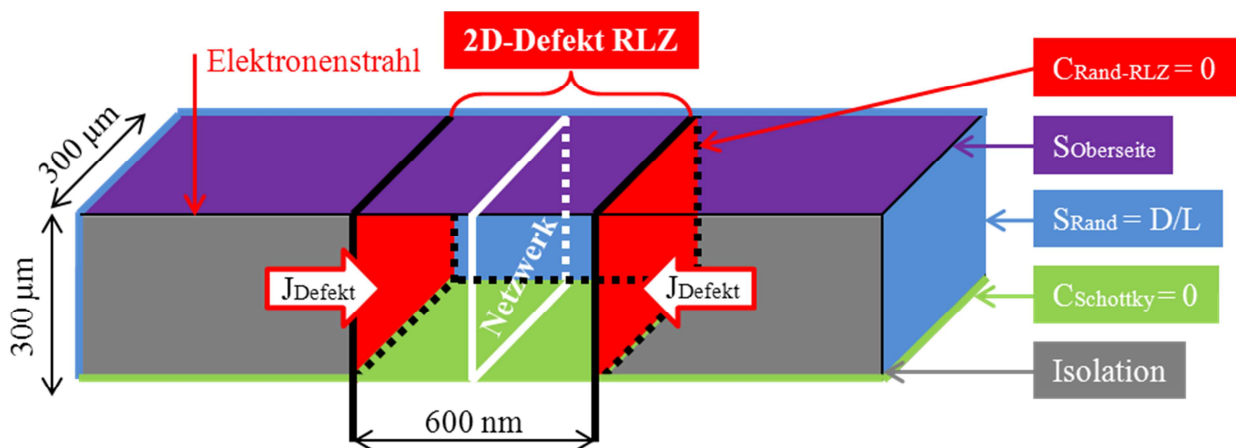


Abb. 10.4: Prinzipskizze des Backside-EBIC-Aufbaus an einem Versetzungsnetzwerk mit beidseitig $\pm 300 \text{ nm}$ breiter Raumladungszone (RLZ) für FE-Simulationen

Abb. 10.4 stellt das für die FE-Simulation verwendete Modell unter Ausnutzung der Symmetrie (Kapitel 3.10.5) dar. Die simulierten Kurvenverläufe der Backside-EBIC-Messungen werden in Abb. 10.6 abhängig von der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger dargestellt. Für die Simulationen wurden folgende Annahmen getroffen:

- In der 2D-Defekt erzeugten Raumladungszone findet keine Rekombination durch die schnelle Ladungsträgertrennung (Drift) statt.
- In der Raumladungszone existieren keine freien Ladungsträger ($C = 0$).
- Die durch die 2D-Raumladungszone gesammelten Minoritäten werden instantan zum Schottky-Kontakt transportiert und tragen vollständig zum EBIC-Strom bei, da die Rekombination am Versetzungsnetzwerk sehr gering ist [102].
- Die angenommene Raumladungszonenbreite beträgt symmetrisch $\pm 300 \text{ nm}$ um das Versetzungsnetzwerk.

$$J_{\text{EBIC}} = J_{\text{Defekt}} + J_{\text{Beam-SCR}} + J_{\text{Schottky}}$$

Gln. 10-1

$$\eta = \frac{J_{\text{EBIC}}}{J_0} = \eta_{\text{Defekt}} + \eta_{\text{Beam-SCR}} + \eta_{\text{Schottky}}$$

$$J_{\text{EBIC}} = \int \frac{\partial c(r)}{\partial n_{\text{Mantelfl.}}} dA_{\text{Mantelfl.}} + \int G(r) dV_{\text{RLZ}} + \int \frac{\partial c(r)}{\partial n_{\text{Schottky}}} dA_{\text{Schottky}}$$

Gln. 10-2

Der simulierte EBIC-Strom J_{EBIC} ist die Summe aus den folgenden Teilströmen (Gln. 10-1, Gln. 10-2):

- Kommt es zu einer Überlappung zwischen dem Elektronenstrahl generierten Anregungsvolumen und der Raumladungszone des Versetzungsnetzwerkes, tragen die in der 2D-Defekt Raumladungszone generierten Ladungsträger vollständig zum EBIC-Strom bei. Dieser Strombeitrag wird als $J_{\text{Beam-SCR}}$ bezeichnet.
- Da keine freien Ladungsträger in der 2D-Raumladungszone existieren, führt das zu der Randwertannahme, dass keine Minoritätsladungsträger auf der Mantelfläche der 2D-Defekt RLZ vorhanden sind ($C_{\text{Rand-RLZ}} = 0$). Der durch die Mantelflächen der 2D-Defekt RLZ fließende Strom der Minoritätsladungsträger wird als J_{Defekt} bezeichnet.
- J_{Schottky} ist der durch den Schottky-Kontakt gesammelte Strom.

Die Unterschiede zwischen der Standard- und Backside-EBIC-Technik können durch Vertauschung der Randwertannahmen ($C_{\text{Schottky}} = 0$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}}$) auf der Oberseite und Unterseite der Probe modelliert werden.

Abb. 10.5 zeigt die Zusammensetzung der summierten Backside-EBIC-Sammlungseffizienz ($\eta = J_{\text{EBIC}}/J_0$) für $L = 10 \mu\text{m}$ (Abb. 10.5 (b)) und $L = 100 \mu\text{m}$ (Abb. 10.5 (a)) Diffusionslänge. Die Simulation wurde an einer $300 \mu\text{m}$ dicken Probe mit einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Probenoberseite von $S_{\text{Oberseite}} = 10^4 \text{ cm/s}$ vorgenommen. Abb. 10.5 (a), (b) zeigt folgende Charakteristika für die η -Beiträge:

- In beiden Fällen ($L = 10 \mu\text{m}$, $L = 100 \mu\text{m}$) nimmt $\eta_{\text{Defekt}} = J_{\text{Defekt}}/J_0$ bei Verringerung des Strahlabstandes zur Raumladungszone des Versetzungsnetzwerkes zu (Abb. 10.5 blaue Kurve). Die Verringerung des Strahlabstandes zur 2D-Defekt Raumladungszone verkürzt den Diffusionsweg der Ladungsträger zur sammelnden 2D-Defekt RLZ und dementspre-

chend rekombinieren weniger Ladungsträger, bevor sie die 2D-Defekt RLZ erreichen. Die Höhe des durch die 2D-Defekt Raumladungszone gesammelten Stromes hängt nicht nur vom Generationsort der Ladungsträger ab, sondern auch von der Diffusionslänge. Eine höhere Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge führt zu einer Vergrößerung des η_{Defekt} -Beitrages.

- Der durch die Überlappung des Elektronenstrahl induzierten Generationsvolumens und der 2D-Defekt Raumladungszone erzeugte $\eta_{\text{Beam-SCR}} = J_{\text{Beam-SCR}}/J_0$ -Anteil hängt von der Breite der 2D-Defekt Raumladungszone und der Größe des Anregungsvolumens ab. Der Radius des Anregungsvolumens beträgt ca. $4 \mu\text{m}$ ($E_B = 30 \text{ kV}$). Im Vergleich zur Größe des Anregungsgebietes kann die geringe Breite der Raumladungszone vernachlässigt werden und ein $\eta_{\text{Beam-SCR}}$ -Beitrag tritt dadurch bis zu einem Abstand von ca. $4 \mu\text{m}$ zum Versetzungsnetzwerk auf (Abb. 10.5 rote Kurve).
- Der $\eta_{\text{Schottky}} = J_{\text{Schottky}}/J_0$ -Beitrag wird durch den auf der Probenunterseite aufgebracht Schottky-Kontakt hervorgerufen und ist hauptsächlich von der Probendicke und der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der Probe abhängig. Ist bei gegebener Probendicke die Diffusionslänge zu gering (Abb. 10.5 (b)), können keine Minoritätsladungsträger vom unterseitigen Schottky-Kontakt gesammelt werden ($\eta_{\text{Schottky}} \approx 0$). Ist die Diffusionslänge ($100 \mu\text{m}$) im Vergleich zur Probendicke ($300 \mu\text{m}$) hinreichend groß, wird η auch von einem $\eta_{\text{Schottky}} \neq 0$ Beitrag (Abb. 10.5 (a) grüne Kurve) beeinflusst.

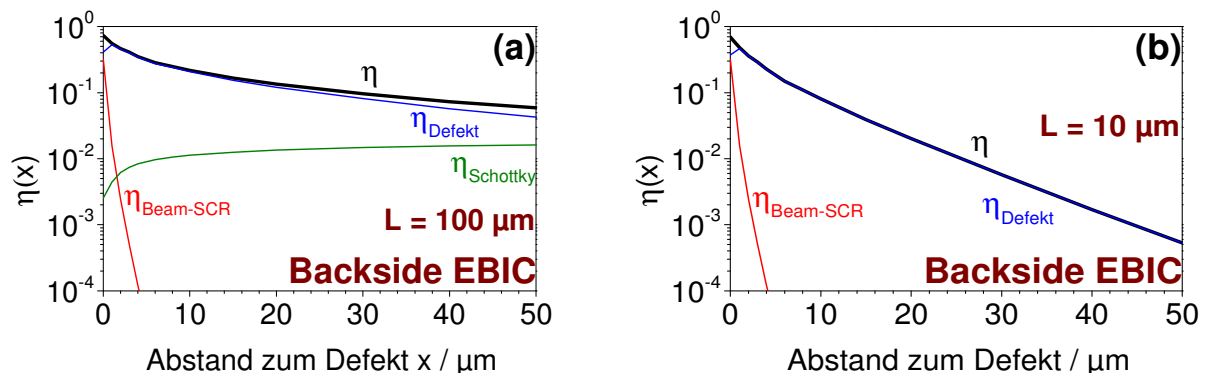


Abb. 10.5: Simulierte Backside-EBIC-Sammlungseffizienz η für (a): $L = 100 \mu\text{m}$ und (b): $L = 10 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Elektronenstrahlabstand zum Defekt; ($E_B = 30 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Oberseite}} = 10^4 \text{ cm/s}$; Probendicke = $300 \mu\text{m}$; $\pm 300 \text{ nm}$ breite RLZ um 2D-Defekt)

Abb. 10.6 gibt einen Überblick über das zu erwartende Backside-EBIC-Sammlungseffizienzverhalten für verschiedene Minoritätsladungsträgerdiffusionslängen. Es ist erkennbar, dass die Höhe des η -Anstieges von der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger abhängt. Der Unterschied in den Sammlungseffizienzen zwischen beispielsweise $\eta(x = 50 \mu\text{m})$ zu $\eta(x = 0 \mu\text{m})$ ist bei kleinen Diffusionslängen am größten, d.h. der sammelnde Einfluss der 2D-Raumladungszone kann dort am deutlichsten beobachtet werden.

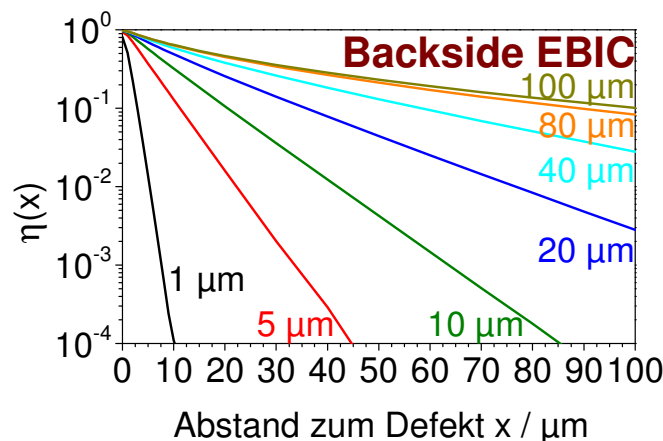


Abb. 10.6: Simulation der Backside-EBIC-Sammlungseffizienz $\eta(x)$ für verschiedene Diffusionslängen (1 μm , 5 μm , 10 μm , 20 μm , 40 μm , 80 μm , 100 μm) in Abhängigkeit vom Elektronenstrahlabstand zum Versetzungsnetzwerk; ($E_B = 30 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Oberseite}} = 10^4 \text{ cm/s}$; Probendicke = 300 μm ; $\pm 300 \text{ nm}$ breite Raumladungszone um 2D-Defekt)

Ein der Abb. 10.2 ähnlicher Probenaufbau wurde zur Veranschaulichung mit dem vorgestellten Modell simuliert. Der Simulationsaufwand belief sich auf ca. 2 Wochen ununterbrochener Rechenzeit. Das ermittelte Resultat mit dem zugehörigen Probenaufbau ist in Abb. 10.7 dargestellt. Der Stromtransport, durch die Versetzungsnetzwerk erzeugte Raumladungszone, wurde als verlustfrei angenommen. Die Ähnlichkeit des gemessenen EBIC-Maps (Abb. 10.2) und dem simulierten Kontrastverlauf (Abb. 10.7) ist unverkennbar. Unterschiede werden unter anderem durch eine unbekannte Ladungsträgerdiffusionslänge und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit hervorgerufen. Eine Charakterisierung der Messungen mit dem hier vorgestellten Diffusionsmodell ist jedoch eine Möglichkeit und soll im nächsten Kapitel auf 1D-Defekt induzierte Raumladungszonen übertragen werden.

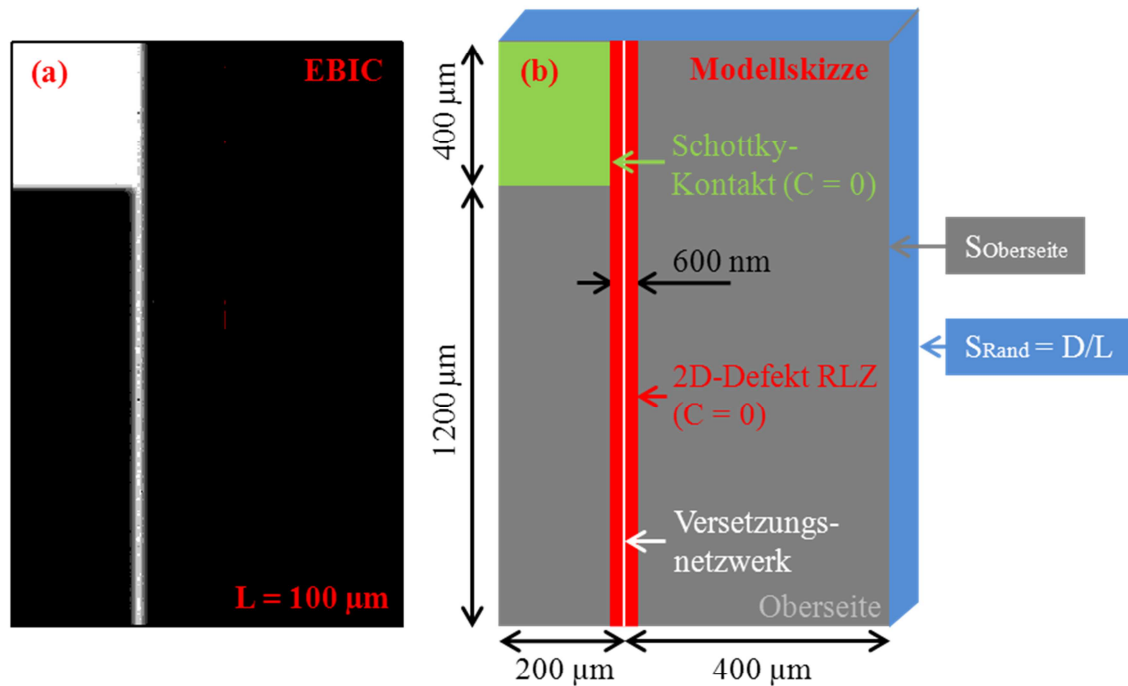


Abb. 10.7: Simulation der EBIC-Sammlungseffizienzverteilung (a) für die in (b) dargestellte Probenstruktur; ($E_B = 30 \text{ kV}$; $L = 100 \text{ μm}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Oberseite}} = 10^4 \text{ cm/s}$; $S_{\text{Rand}} = S_{\text{Unterseite}} = D/L$)

10.3 Modell Raumladungszone 1D-Defekt

Dieser Abschnitt behandelt die Modellierung des Ladungssammelungs- und Transportverhaltens an der 1D-Defekt (Sauerstoffpräzipitat dekorierte Versetzung) erzeugten Raumladungszone bezogen auf die EBIC-Technik.

Abb. 10.8 stellt das für die FE-Simulationen verwendete Modell unter Ausnutzung der Symmetrie (Kapitel 3.10.5) dar. Die simulierten Kurvenverläufe der Backside-EBIC-Messungen werden in Abb. 10.9 abhängig von der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger dargestellt. Für die Simulationen wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die Form der 1D-Defekt Raumladungszone ist ein Zylinder mit Radius 300 nm.
- Die 1D-Defekt Raumladungszone ist senkrecht zur Oberfläche orientiert.

- In der Defekt erzeugten Raumladungszone findet keine Rekombination durch die schnelle Ladungsträgertrennung (Drift) statt.
- In der Raumladungszone existieren keine freien Ladungsträger ($C = 0$).
- Die durch die 1D-Defekt Raumladungszone gesammelten Minoritäten werden instantan zum Schottky-Kontakt transportiert und tragen vollständig zum EBIC-Strom bei (Rekombination am Defekt wird vernachlässigt).

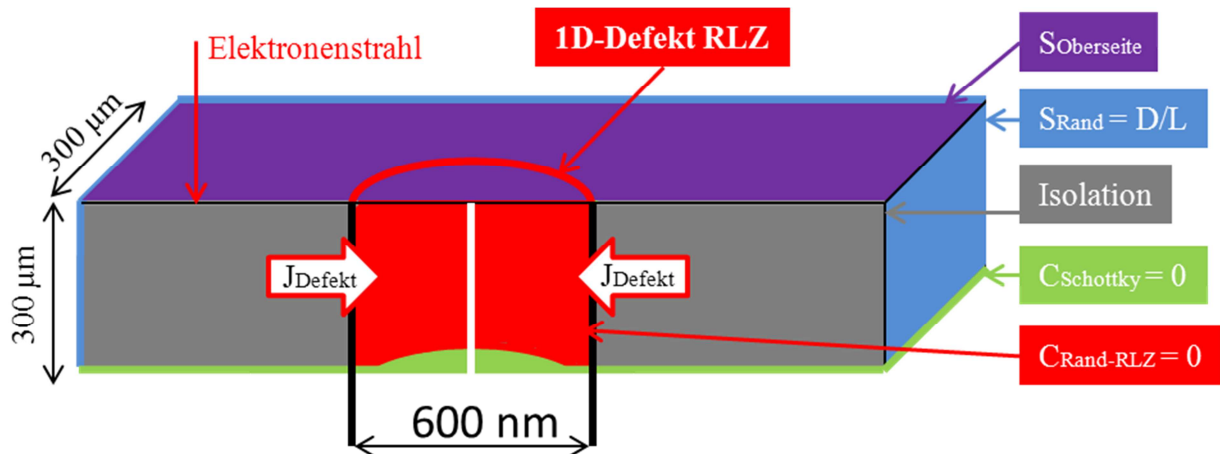


Abb. 10.8: Modellskizze des simulierten Backside-EBIC-Aufbaus (unterseitiger Schottky Kontakt) für eine zylinderförmige Raumladungszone mit einem Durchmesser von 600 nm

Der simulierte EBIC-Strom J_{EBIC} wird wie in Kapitel 10.2 aus der Summe (Gln. 10-1, Gln. 10-2) des regulär durch den Schottky-Kontakt fließenden Stromes ($J_{Schottky}$), dem Strom der direkt in der Raumladungszone generierten Ladungsträger ($J_{Beam-SCR}$) und dem Stromanteil der durch die zylinderförmige Mantelfläche der Raumladungszone fließt (J_{Defekt}) berechnet. Die Darstellung des simulierten EBIC-Verhaltens erfolgt durch die Sammlungseffizienz $\eta = J_{EBIC}/J_0$.

Die vorgestellten Backside-EBIC-Simulationen an zylinderförmigen Raumladungszone beinhalten Linescans (Abb. 10.9) für verschiedene Diffusionslängen und eine laterale EBIC-Intensitätsverteilung (Abb. 10.10).

Der für verschiedene Diffusionslängen simulierte Linescan (Abb. 10.9) zeigt ein dem vorherigen Kapitel (Abb. 10.6) ähnliches EBIC-Verhalten. Es ist jedoch erkennbar, dass im Vergleich zwischen Abb. 10.6 (2D-Defekt RLZ) und Abb. 10.9 (1D-Defekt RLZ) die errechneten

EBIC-Effizienzen bei gleicher Diffusionslänge im Fall der 1D-Defekt Raumladungszone geringer sind. Die Ursache der geringeren Sammlungseffizienz ist ein geringerer η_{Defekt} -Anteil, durch eine geringere Volumen- und Mantelflächengröße der zylinderförmigen Raumladungszone. Ebenfalls können durch die geringere räumliche Ausdehnung der Raumladungszone weniger Ladungsträger direkt in der Raumladungszone generiert werden. Das bedeutet ein verringertes $\eta_{\text{Beam-SCR}}$ -Signal bei der Koexistenz von Anregungsvolumen und Raumladungszone.

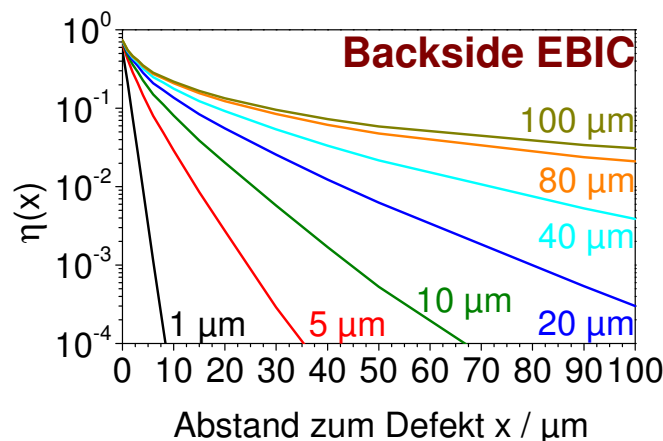


Abb. 10.9: Simulation der Backside-EBIC-Sammlungseffizienz $\eta(x)$ für verschiedene Diffusionslängen ($1\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$, $40\ \mu\text{m}$, $80\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$) in Abhängigkeit vom Elektronenstrahlabstand zum 1D-Defekt; ($E_B = 30\ \text{kV}$; $D = 25\ \text{cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Oberseite}} = 10^4\ \text{cm/s}$; Probendicke = $300\ \mu\text{m}$; Raumladungszonenradius = $300\ \text{nm}$ um 1D-Defekt)

Ein der Abb. 10.3 ähnlicher Probenaufbau wurde zur Veranschaulichung mit dem vorgestellten Modell simuliert. Es wurde eine Probe mit 6 regelmäßig angeordneten 1D-Defekt Raumladungszonen verwendet. Abb. 10.10 stellt die ermittelte Backside-EBIC-Sammlungseffizienzverteilung mit dem zugehörigen Probenaufbau und Parametern dar. Der Stromtransport durch die zylinderförmigen Raumladungszonen wurde als verlustfrei angenommen. Die Ähnlichkeit (punktförmige helle Bereiche) des gemessenen EBIC-Maps (Abb. 10.3) und der simulierten Backside-EBIC-Sammlungseffizienzverteilung (Abb. 10.10) ist unverkennbar. Unterschiede werden unter anderem durch eine unbekannte Ladungsträgerdiffusionslänge und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit hervorgerufen. Auch die Skalierung des Bildkontrastes beeinflusst die Darstellung. Es ist erkennbar, dass eine Charakterisierung der EBIC-Messungen mit dem hier vorgestellten Modell möglich ist.

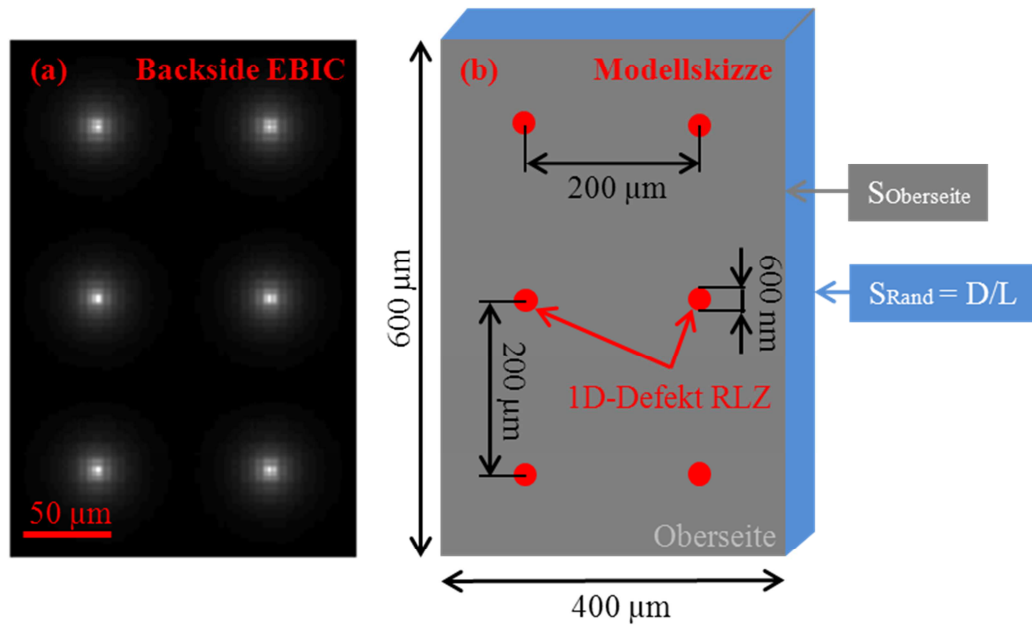


Abb. 10.10: Simulation der Backside-EBIC-Sammlungseffizienzverteilung (a) für die in (b) dargestellte Probenstruktur; ($E_B = 30 \text{ kV}$; $L = 20 \text{ μm}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Oberseite}} = 10^4 \text{ cm/s}$; Probendicke = 200 μm ; Raumladungszonenradius = 300 nm um 1D-Defekt)

Die Anwendung einer 3D-Raumladungszone könnte in der Photovoltaik nutzbringend sein, da dadurch eine verbesserte Ladungsträgersammlung und Trennung erreichbar wäre. Dies könnte die Effizienz einer Solarzelle positiv beeinflussen. Daher werden im folgenden Kapitel Simulationsergebnisse zur Beeinflussung des EBIC-Verhaltens durch 1D-Defekt Raumladungszonen mit einem auf der Probenoberseite aufgebrachtem Schottky-Kontakt vorgestellt. Auch der Einfluss von 1D-Defekt Raumladungszonen auf den Kurzschlussstrom, verursacht durch Licht, wird diskutiert.

10.4 Modell Raumladungszone 1D-Defekt in Schichten

10.4.1 EBIC

3D-Raumladungszonen können zu einer optimierten Ladungssammlung beitragen insbesondere in Materialien mit geringer Ladungsträgerdiffusionslänge. Da der Herstellungsprozess von Versetzungsnetzwerken, als 3D-Raumladungszonen erzeugender Defekt, sehr aufwendig und kostenintensiv ist, sind die folgenden Betrachtungen auf 1D-Defekt Raumladungszonen bezogen. Diese können ohne aufwendige Prozessierung während des RGS-Herstellungsverfahrens erzeugt werden. Es werden Simulationen für die Anwendung von 1D-Defekt Raumladungszonen in dünnen Schichten gezeigt. Die geringe effektive Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge in dünnen Schichten ist prädestiniert, um den Einfluss einer dreidimensionalen Ladungssammlung zu diskutieren.

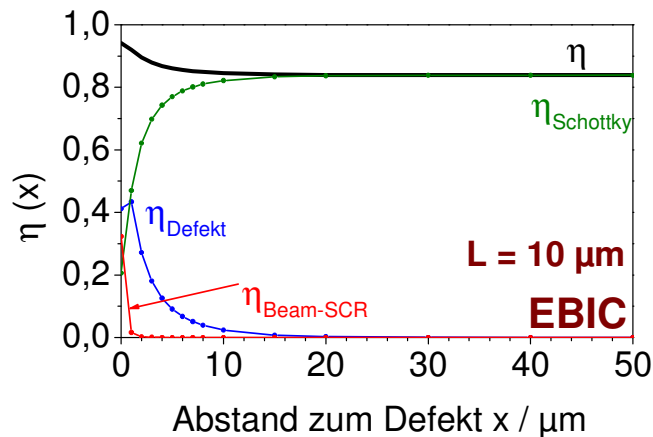


Abb. 10.11: Simulation der EBIC-Sammlungseffizienz in Abhängigkeit vom Elektronenstrahlabstand zum Defekt in einer Schicht; ($E_B = 20 \text{ kV}$; $D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Unterseite}} = 10^4 \text{ cm/s}$; Schichtdicke = 10 μm ; Raumladungszonenradius = 300 nm um 1D-Defekt)

Die Einflüsse auf die simulierte EBIC-Sammlungseffizienz (Schottky-Kontakt auf Probenoberseite) an einer 10 μm dünnen Schicht werden in Abb. 10.11 dargestellt. J_{EBIC} und somit η wird nach Gln. 10-1 und Gln. 10-2 berechnet und setzt sich aus dem durch den Schottky-Kontakt fließenden Strom (J_{Schottky}), dem Strom der direkt in der Defekt erzeugten Raumla-

dungszone generierten Ladungsträger ($J_{\text{Beam-SCR}}$) und dem Stromanteil der durch die zylinderförmige Mantelfläche der Raumladungszone fließt (J_{Defekt}) zusammen (siehe Kapitel 10.2, Kapitel 10.3). Abb. A 8 (siehe Anhang) zeigt das der Simulation zugrundeliegende Modell mit oberseitigem Schottky-Kontakt. Die limitierte Dicke der Probe und der oberseitig aufgebraachte Schottky-Kontakt führen zu einer veränderten Ladungsträgersammlung in der Schicht im Vergleich zu den Backside-EBIC-Simulationen aus Kapitel 10.2 und Kapitel 10.3. Die η -Beiträge in Abb. 10.11 zeigen folgende Charakteristika:

- Der η_{Schottky} -Beitrag (grüne Kurve) wird durch den auf der Probenoberseite aufgebraachten Schottky-Kontakt hervorgerufen. Er bestimmt für Entfernungen größer $20\ \mu\text{m}$ zum Defekt durch die oberflächennahe Generation der Ladungsträger unter dem Schottky-Kontakt und der geringen Probendicke das η -Verhalten. Der η_{Schottky} -Einfluss verringert sich bei der Annäherung des Elektronenstrahls an die Defekt erzeugte Raumladungszone.
- Erfolgt die Ladungsträgergeneration in der Nähe des Defektes treten die Ladungssammlung durch die Defekt erzeugte Raumladungszone (blaue Kurve) und die Ladungssammlung am Schottky-Kontakt (grüne Kurve) in einen Konkurrenzprozess. Der η_{Defekt} -Einfluss nimmt bei Verringerung des Strahlabstandes zur Defekt erzeugten und zylinderförmigen Raumladungszone zu.
- Der durch die Überlappung des Elektronenstrahl induzierten Generationsvolumens und der Raumladungszone des Defektes erzeugte $\eta_{\text{Beam-SCR}}$ -Anteil (rote Kurve) tritt bis zu einem Abstand von ca. $4\ \mu\text{m}$ zum Versetzungsnetzwerk auf (Kapitel 10.2).

Auf Grundlage der im Modell verwendeten Parameter beträgt der Unterschied, des für die Messungen relevanten η -Signals, 10 % zwischen der Anregung an der 1D-Defekt RLZ ($\eta(x = 0\ \mu\text{m}) = 94\ \%$) und weit entfernt ($\eta(x = 50\ \mu\text{m}) = 84\ \%$).

Die simulierten Kurvenverläufe der EBIC-Sammlungseffizienz (η) für verschiedene Diffusionslängen (Abb. 10.12) zeigen den Anstieg des EBIC-Signals bei räumlicher Annäherung des Elektronenstrahl induzierten Anregungsvolumens an die Defekt erzeugte Raumladungszone. Es ist ferner ersichtlich, dass ab einer Ladungsträgerdiffusionslänge von $L > 20\ \mu\text{m}$ eine geringe Ortsabhängigkeit der EBIC-Sammlungseffizienz zu erwarten ist und somit der Defekt induzierte Raumladungszoneneinfluss sehr gering ist. Deutliche Verbesserungen der Ladungssammlung sind für Diffusionslängen kleiner $20\ \mu\text{m}$ zu erwarten.

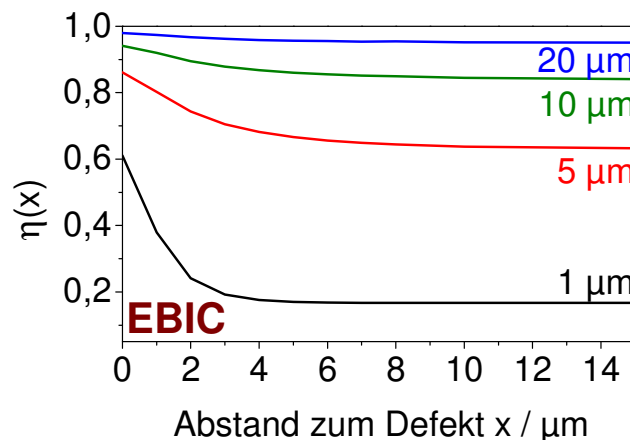


Abb. 10.12: Simulation der EBIC-Sammlungseffizienz $\eta(x)$ für verschiedene Diffusionslängen ($1\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$) in Abhängigkeit vom Elektronenstrahlabstand zum 1D-Defekt; ($E_B = 20\ \text{kV}$; $D = 25\ \text{cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Unterseite}} = 10^4\ \text{cm/s}$; Probendicke = $10\ \mu\text{m}$; Raumladungszonenradius = $300\ \text{nm}$ um 1D-Defekt)

Die gewonnenen Erkenntnisse aus dem EBIC-Sammlungseffizienzverhalten können nur in begrenztem Maße auf die mit Sonnenlicht betriebene Solarzelle übertragen werden. Der Grund liegt unter anderem in der Unterschiedlichkeit zwischen Licht und Elektronenstrahl gestützter Ladungsträgererzeugung. Um Aussagen über die Frage des Einflusses im “realen” Photovoltaikbetrieb treffen zu können, wird im folgenden Kapitel die Ladungsträgergeneration mit Licht, bei Variation der Defektdichte, durchgeführt.

10.4.2 Ladungsträgergeneration mittels Licht (AM 1)

In diesem Kapitel werden Einflüsse der 1D-Defekt Raumladungszone auf den Kurzschlussstrom der Solarzelle bei Anregung mit Licht simuliert. Schwerpunkt bildet die Variation der Defektdichte und somit die Dichteviation der zylinderförmigen Raumladungszonen.

Die in Kapitel 10 eingeführten Modelle zur Beschreibung von Defekt erzeugten Raumladungszonen beruhen einzig auf Diffusion, Rekombination und Generation. Elektrostatistische Parameter wie Spannung oder Elektrische Feldstärke in der Raumladungszone wurden vernachlässigt. Daher können auch keine Aussagen über das Strom-Spannungsverhalten (I-U-Kennlinie) getroffen werden. Es werden jedoch Aussagen über eine aus dem Kurzschlussstrom resultierende “Kurzschlusseffizienz” $\eta_{\text{I-SC}}$ diskutiert. Die “wahre” Effizienz einer Solar-

zelle [108], die sich u.a. aus den Parametern der Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Füllfaktor berechnet, kann mit dem Modell nicht simuliert werden.

Die grundlegende Idee des Kapitels ist die η_{I-SC} -Berechnung aus dem Quotienten der gesamten Stromdichte J und der maximal möglichen Stromdichte J_{Max} , die durch das Sonnenlicht generiert werden könnte, korreliert mit dem für Silizium berechneten Shockley-Queisser-Limit SQL [109] (Gln. 10-3). Das Shockley-Queisser-Limit liegt für Sonnenlicht in einer Siliziumsolarzelle und AM 1 bei ca. 32 %. D.h., dass maximal 32 % der Sonnenenergie in elektrische Energie umgewandelt werden kann.

$$\eta_{I-SC} = SQL \cdot \frac{J}{J_{Max}} \quad \text{Gln. 10-3}$$

Die Stromdichte J_{Max} , die bei vollständiger Ladungsträgersammlung erzielbar ist, wird aus dem Integral über der Probentiefe abhängigen Generationsfunktion (optische Generation) ermittelt. Die Generationsfunktion gibt die Anzahl der Ladungsträger pro Volumen und Zeit in einer bestimmten Materialtiefe an. Die Generationsfunktion und deren Tiefenabhängigkeit bei einer AM 1 Anregung für Silizium wurde mit der analytischen Funktion (Gln. 10-4) aus [110] approximiert (siehe Anhang Abb. A 9). Die Integration von Gln. 10-4 über die Probentiefe z ergibt nach Gln. 10-5 die maximal mögliche Stromdichte J_{Max} . Tritt keine Rekombination auf, würde infolgedessen pro 1 m^2 Zellenoberfläche ein Strom von $2,5 \cdot 10^{21}$ Ladungen pro Sekunde auftreten.

$$G(z) = \sum_{i=1}^5 a_i \cdot e^{-b_i \cdot z} \quad \text{Gln. 10-4}$$

$$J_{Max} = \int_0^{\infty} G(z) dz = 2,5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gln. 10-5}$$

Der simulierte Strom J setzt sich wie in den vorherigen Kapiteln aus der Summe der direkt in der Defekt erzeugten Raumladungszone generierten Ladungsträger ($J_{Beam-SCR}$), dem Stromanteil der durch die zylinderförmige Mantelfläche der Raumladungszone fließt (J_{Defekt}) und dem durch den oberseitigen pn-Übergang fließenden Strom (vorher als $J_{Schottky}$ bezeichnet) zusammen.

men (Kapitel 10.2, Kapitel 10.3). Der pn-Übergang wird durch die Randwertannahme $C = 0$ auf der Oberfläche der Probenoberseite modelliert.

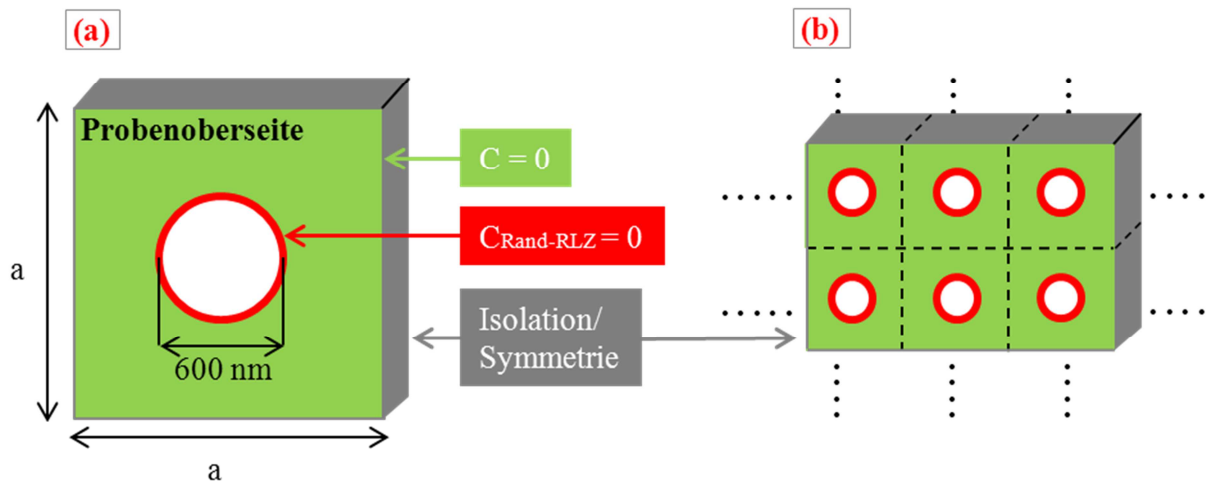


Abb. 10.13: (a): “Einzelzelle“ mit Kantenlänge a und zylinderförmiger Defekt induzierter Raumladungszone (roter Kreis); Fortsetzbarkeit der “Einzelzelle“ wird durch Symmetriestandbedingung (grau) modelliert (b)

Abb. 10.13 stellt den verwendeten Modellaufbau dar. Wichtige Charakteristika des Modells sind:

- Die Form der Defekt erzeugten 1D-Raumladungszone ist ein Zylinder mit Radius 300 nm.
- Die 1D-Raumladungszone ist senkrecht zur Oberfläche der Probenoberseite orientiert.
- In der 1D-Defekt Raumladungszone findet keine Rekombination durch die schnelle Ladungsträgertrennung (Drift) statt.
- In der Raumladungszone existieren keine freien Ladungsträger ($C = 0$).
- Die durch die 1D-Defekt Raumladungszone gesammelten Minoritäten werden instantan zum pn-Übergang transportiert und tragen vollständig zum Strom J bei (Rekombination am Defekt wird vernachlässigt).
- Der pn-Übergang befindet sich auf der Probenoberseite und wird als Fläche mit $C = 0$ modelliert.
- Die mittels Licht erzeugte Ladungsträgergeneration (AM 1) wird durch Gln. 10-4 (siehe Anhang Abb. A 9) modelliert.
- Die gesamte Oberseite der Probe wird homogen beleuchtet.

- Die Variation der Defektdichten und somit auch die Variation der Dichten der zylinderförmigen Raumladungszonen erfolgt durch die Veränderung der Kantenlänge a und der Symmetriebedingung (Gln. 3-57) für die seitlichen Probenränder (Abb. 10.13). Die Symmetriebedingung führt dazu, dass die Probe und die Lösung am seitlichen Probenrand spiegelsymmetrisch und das Probenverhalten symmetrisch fortsetzbar ist (Abb. 10.13 (b)). Dadurch wird zur Simulation nur die in Abb. 10.13 (a) dargestellte "Einzelzelle" benötigt.

Das Ziel des Kapitels ist die Verknüpfung von Defektdichte und Kurzschluss-effizienz η_{I-SC} . Durch die Symmetrieannahme am seitlichen Probenrand wird die Möglichkeit geschaffen, Defektdichten von $10^5 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$ zu simulieren.

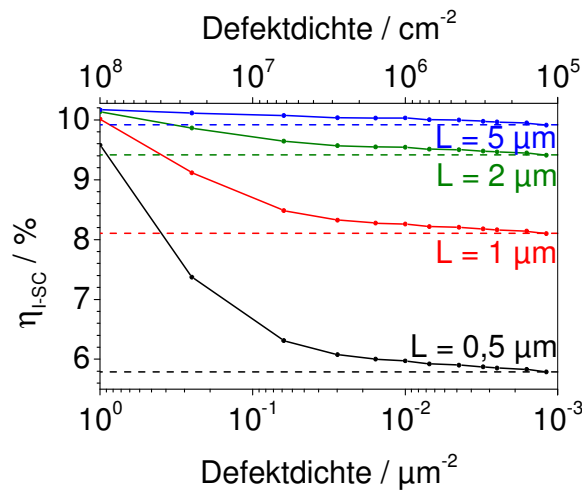


Abb. 10.14: Abhängigkeit der simulierten Kurzschluss-effizienz (η_{I-SC}) von der Raumladungszonen erzeugenden Defektdichte für verschiedene Diffusionslängen ($0,5 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$); gestrichelte Linien symbolisieren simulierte η_{I-SC} -Werte ohne 1D-Defekt Raumladungszonen; ($D = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S_{\text{Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Probendicke = $1 \mu\text{m}$; Raumladungszonenradius = 300 nm um 1D-Defekt)

Das simulierte η_{I-SC} -Verhalten in Abhängigkeit von der Defektdichte für unterschiedliche Diffusionslängen ist in Abb. 10.14 (durchgezogene Linien) dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen die ohne zylinderförmige Raumladungszonen erwarteten η_{I-SC} -Werte für die jeweilige Diffusionslänge dar. Eine Defektdichte von $10^0 \mu\text{m}^{-2}$ bzw. 10^8 cm^{-2} bedeutet, dass in der Probendraufsicht (Abb. 10.13 (a)) die Kantenlänge $a = 1 \mu\text{m}$ ist. Der Defektabstand beträgt somit $1 \mu\text{m}$. Durch den Vergleich der gestrichelten mit den durchgezogenen Kurven ist eine η_{I-SC} -

Verbesserung erkennbar. Die Kurzschluss-effizienz η_{I-SC} nimmt bei einer Erhöhung der Defektdichte zu. Durch eine erhöhte Defektdichte verringert sich der Abstand der Defekte und der von ihnen erzeugten Raumladungszonen. Die generierten Ladungsträger müssen demzufolge einen geringeren Weg zur nächsten Raumladungszone zurücklegen. Bei, im Vergleich zur Probendicke ($1\text{ }\mu\text{m}$), hohen Diffusionslängen (beispielsweise $5\text{ }\mu\text{m}$) ist der Einfluss der Defektdichte marginal, da die Diffusionslänge des Materials hinreichend groß ist, dass die Mehrzahl der Ladungsträger zum oberseitigen Kontakt diffundieren können. Wie des Öfteren erwähnt, hat das Einbringen eine 3D-Raumladungszone den größten Einfluss bei geringen Diffusionslängen. Eine beispielsweise fast zweiprozentige η_{I-SC} -Verbesserung kann bei einer Defektdichte von $10^0\text{ }\mu\text{m}^{-2}$ ($\eta_{I-SC} = 10\text{ }\%$) im Vergleich zu einer Probe ohne 3D-Raumladungszone ($\eta_{I-SC} = 8,1\text{ }\%$) bei einer Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge von $1\text{ }\mu\text{m}$ erzielt werden.

Nachdem gezeigt wurde, dass die Sammlung der Ladungsträger durch das Einbringen einer 3D-Raumladungszone verbessert werden kann, wird der Verlust beim Ladungsträgertransport entlang der Defekt generierten zylinderförmigen Raumladungszone kurz diskutiert. Informationen zum Transport der Ladungsträger in 3D-Raumladungszonen liegen zum derzeitigen Zeitpunkt nur für Versetzungsnetzwerke [101] vor. Ein linearer Fit des EBIC-Strom - Entfernung zum Schottky-Kontakt Verhaltens ($I(x) = -0,074\text{ nA} / \mu\text{m} \cdot x + 76\text{ nA}$), der in [101] gezeigten Daten, ergibt eine Verringerung des EBIC-Stromes um $0,1\text{ }\%$ bei einer Entfernung von $1\text{ }\mu\text{m}$ zum Schottky-Kontakt. Überträgt man den geringen Stromverlust ($0,1\text{ }\%$) beim Transport der Ladungsträger an Versetzungsnetzwerken auf den Ladungsträgertransport in zylinderförmigen Raumladungszonen in einer $1\text{ }\mu\text{m}$ dünnen Schicht, dann erfolgt der Stromtransport in der zylinderförmigen 1D-Defekt Raumladungszone zum oberseitigen pn-Übergang nahezu verlustfrei.

Forschungsanstrengungen zu einer gezielten “Kultivierung“ von 1D-Defekt RLZ in Si-Dünnschichtsolarzellen könnten zu einer Verbesserung des Kurzschlussstromes beitragen und eine lohnende Investition darstellen. Die Auswirkungen auf die “reale“ Solarzelleneffizienz [108] müssen im Detail untersucht werden. Zum jetzigen Zeitpunkt können folgende Nachteile von 3D-Raumladungszonen auftreten:

- Verringerung der Leerlaufspannung um 10 mV [106]
- Verringerung des Füllfaktors [106]
- Kurzschlüsse (Shunts) [111]

Die genannten Nachteile können nach [106] durch eine bessere Passivierung vermieden werden.

10.5 Kapitelzusammenfassung

Es wurde ein Modell zur Beschreibung von 3D-Raumladungszonen an:

- Versetzungsnetzwerken (2D-Defekt)
- Verunreinigungen dekorierte Versetzungen (1D-Defekt)

vorgestellt. Das Modell ist somit das erste seiner Art, welches das EBIC- und Backside-EBIC-Stromverhalten an 3D-Raumladungszonen quantitativ beschreiben kann. Das Modell beinhaltet folgende Grundannahmen:

- keine Rekombination in der 1D- / 2D-Defekt Raumladungszone
- keine freien Ladungsträger ($C = 0$) in der 1D- / 2D-Defekt Raumladungszone
- der EBIC-Strom ergibt sich aus: $J_{\text{EBIC}} = J_{\text{Defekt}} + J_{\text{Schottky}} + J_{\text{Beam-SCR}}$ (Kapitel 10.2)

Der direkte Vergleich, zwischen den experimentell ermittelten EBIC-Daten an 3D-Raumladungszonen und den simulierten Ergebnissen, kann als eine Möglichkeit der Halbleiterparameteridentifikation dienen. Zukünftige Untersuchungen müssen das Modell durch den direkten Vergleich zwischen experimentellen und simulierten EBIC-Kurven erproben.

Das Modell wurde zur Simulation von 3D-Raumladungszonen in Si-Dünnschichtsolarzellen verwendet. Ähnlich den experimentellen Ergebnissen [106] zeigen auch die Simulationen eine Erhöhung des Kurzschlussstromes durch eine höhere Ladungsträgersammlung.

Die Anwendung des 3D-Raumladungszonenkonzeptes ist ein eleganter Weg, der ohne einen großen Mehraufwand in der Produktion (durch Ausnutzung von vorhandenen Defekten) gegangen werden könnte um die Ladungsträgersammlung zu verbessern. Eine Integration in die Silizium basierte Dünnschichtphotovoltaik wäre eine Anwendungsmöglichkeit um die Solarzelleneffizienz zu erhöhen.

Schlussbemerkungen

Für die Defektcharakterisierungen von Halbleitermaterialien der Photovoltaik wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, sowie Modelle für ausgewählte Defektphänomene entwickelt. Dabei entstanden neue Erkenntnisse aber auch neue Fragen. Weitere Untersuchungen zur Klärung der offenen Fragen können im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Eine kurze und abschließende Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse ist im Folgenden dargestellt:

- Experimentelle Untersuchungen an Siliziumnitrid- (Si_3N_4) und Siliziumkarbid-Ausscheidungen (SiC) in multikristallinem Silizium konnten einen im Si_3N_4 enthaltenen Siliziumkern nachweisen. Auch wurde die Verspannung des Siliziums an Si_3N_4 ermittelt. Das Auftreten von Eisensilizid an Si_3N_4 und SiC wurde gezeigt. Aus den experimentellen Ergebnissen konnte eine mögliche Entstehung des Siliziumnitrids in der festen Siliziumphase abgeleitet werden.
- Durch Temperaturabhängige EBIC-Messungen an Dünnschichtsilizium konnten flache Trapzustände, meist durch Versetzungen verursacht, als Rekombinationszentren ermittelt werden.
- Defektuntersuchungen an Germanium zeigten in EBIC-Untersuchungen die Kornstruktur. Eine bessere räumliche Auflösung rekombinationsaktiver Defekte konnte mit PL- und CL-Messungen erreicht werden.
- Es wurden die Rekombinationsaktivität und der Spannungszustand an Korngrenzen untersucht. Die Messungen zeigten, dass rekombinationsaktive Defekte nicht zwangsläufig zur Ausbildung von Verspannungen führen. Ist jedoch das Siliziumgitter um Defekte Verspannt, tritt meist eine höhere Rekombinationsaktivität auf, welche auf die Ansammlung von Verunreinigungen zurückgeführt werden kann.
- Es wurden Modelle zur Beschreibung Defekt basierter Halbleiterphänomene in Silizium präsentiert. Die Anwendung erfolgt im Bereich von Dünnschichtmaterial. Die Simulationen zeigen einen Weg zur Ermittlung der Diffusionslänge, Lebensdauer und des Diffusionskoeffizienten mithilfe von zeitabhängigen EBIC-Messungen.
- Ein Modell zum EBIC-Verhalten an 1D- und 2D-Defekt erzeugten Raumladungszonen in Silizium wurde präsentiert und eine Verbesserung des Kurzschlussstromverhaltens durch 3D-Raumladungszonen in Siliziumdünnschichtsolarzellen gezeigt.

- Ferner wurde ein Modell zur Beschreibung des EBIC-Stromes an Korngrenzen induzierten Getterzonen entwickelt. Aus dem Modell können die Rekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze und die Diffusionslängenverteilung in der Getterzone und im Korn abgeleitet werden.

Anhang

Zu Kapitel 7.2 „Kapitelzusammenfassung“, siehe S. 77

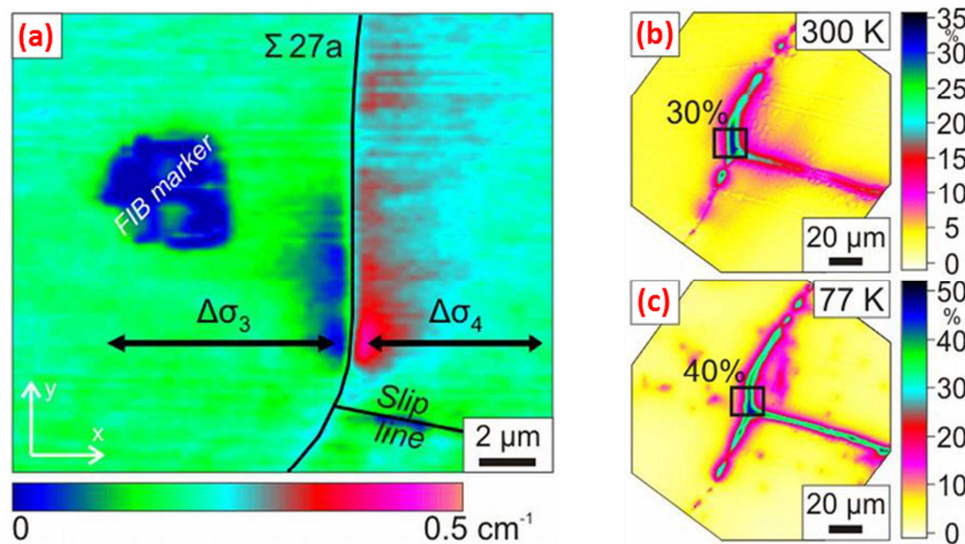


Abb. A 1: Vergleich von (a) tensiler- ($\Delta\sigma_3$) und kompressiver Verspannung ($\Delta\sigma_4$) des Siliziumgitters an KG (Raman-Messung) mit Rekombinationsaktivität (EBIC-Messung) bei 300 K (b) und 77 K (c)

Zu Kapitel 3.6.2 „EBIC“, siehe S. 77 und Kapitel 4.1 „Einleitung“, siehe S. 52

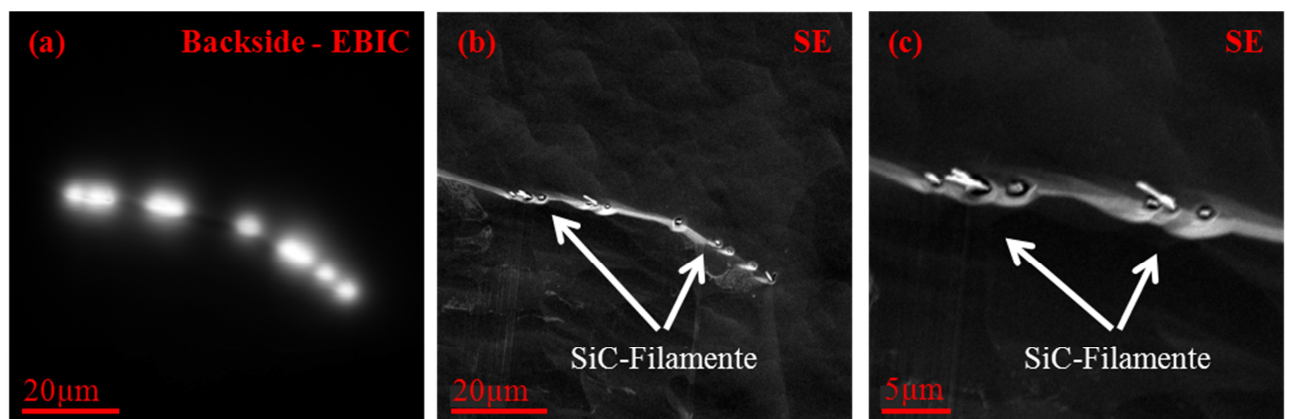


Abb. A 2: Backside-EBIC-Messung (a) zeigt den n-leitenden Charakter der im Sekundärelektronenbild (SE) sichtbaren SiC-Filamente (b), (c) in p-dotiertem mc-Si

Zu Kapitel 4.2.2 „Residuale Stressverteilung an Si_3N_4 -Stäben“, siehe S. 60 und Kapitel 4.3 „Diskussion Si_3N_4 -Entstehung“, siehe S. 64

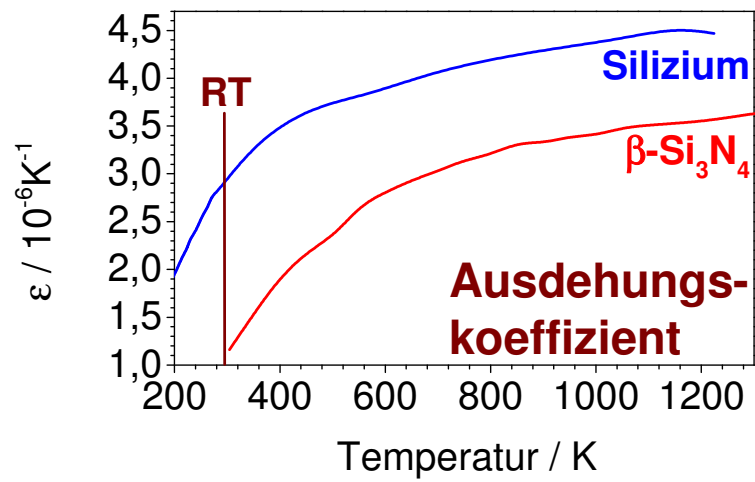


Abb. A 3: Temperaturverhalten des linearen Ausdehnungskoeffizienten ϵ von Silizium [53] und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [52]

Zu Kapitel 4.3 „Diskussion Si_3N_4 -Entstehung“, siehe S. 64

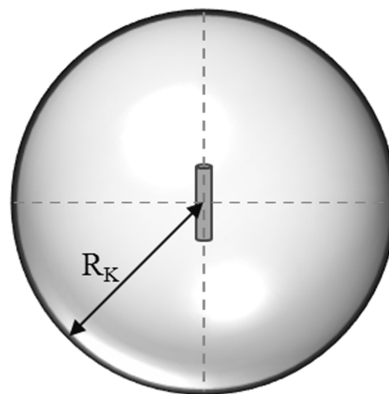


Abb. A 4: Fiktive Kugel um den im Zentrum lokalisierten Si_3N_4 -Stab mit Radius R_K

Zu Kapitel 4.3 „Diskussion Si_3N_4 -Entstehung“, siehe S. 65 und Kapitel 8.1 „Konstantes 2-Zonen-Modell“, siehe S. 84

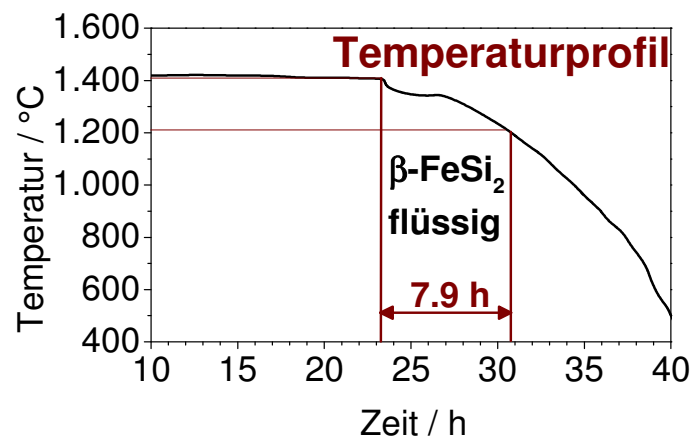


Abb. A 5: Zeitlicher Temperaturverlauf des Siliziumblockes im Kappenbereich während und nach der Kristallisation (Blockgussverfahren) [112]

Zu Kapitel 9.5 „Effektive Diffusionslänge“, siehe S. 114

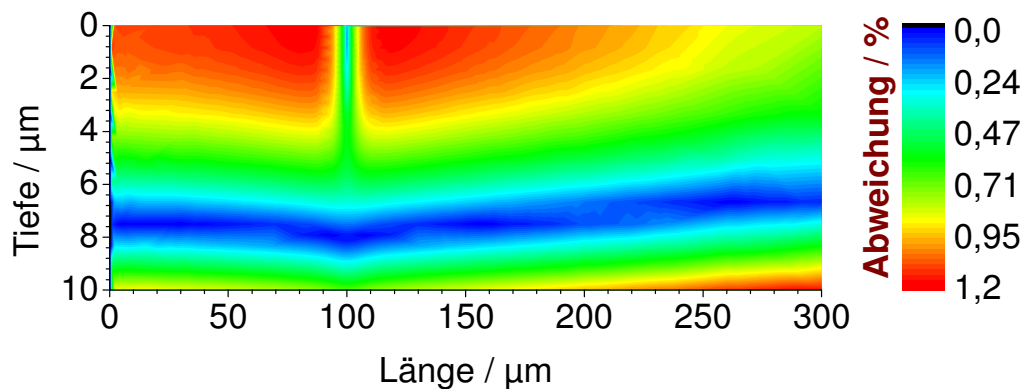


Abb. A 6: Betrag der prozentualen Abweichung der Minoritätsladungsträgerdichten n aus Abb. 9.15 ($L = 45 \mu\text{m}$) und Abb. 9.16 ($L_{eff}(L = 100 \mu\text{m}, S = 1 \cdot 10^3 \text{ cm/s}) = 45 \mu\text{m}$); Abweichung = $\left| 100 \cdot (n_{Abb.9.15} - n_{Abb.9.16}) / n_{Abb.9.16} \right|$

Zu Kapitel 9.6.2 „Abklingverhalten“, siehe S. 119

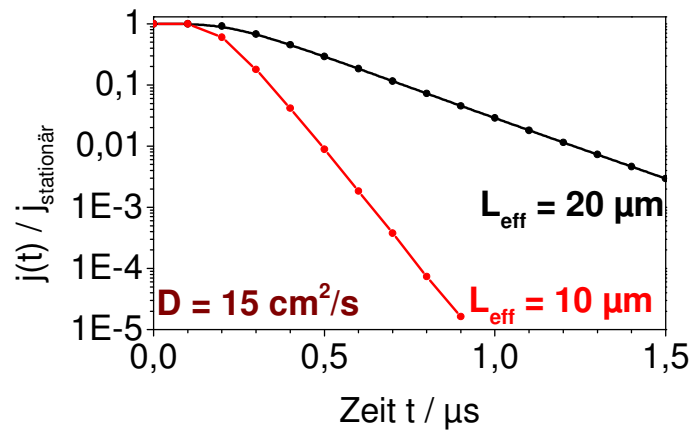


Abb. A 7: 3D-FE-Simulation der zeitlichen Abhängigkeit des auf $j_{\text{stationär}}$ normierten EBIC-Signales $j(t)$ nach dem Abschalten des Elektronenstrahls für $L_{\text{eff}} = 10 \mu\text{m}$ und $L_{\text{eff}} = 20 \mu\text{m}$; ($E_B = 20 \text{ kV}$; $S_{\text{Ober-/Unterseite}} = 0 \text{ cm/s}$; Probendicke = $10 \mu\text{m}$; Elektronenstrahlabstand zum Schottky-Kontakt = $60 \mu\text{m}$; vertikale Kontaktgeometrie)

Zu Kapitel 10.4.1 „EBIC“, siehe S. 134

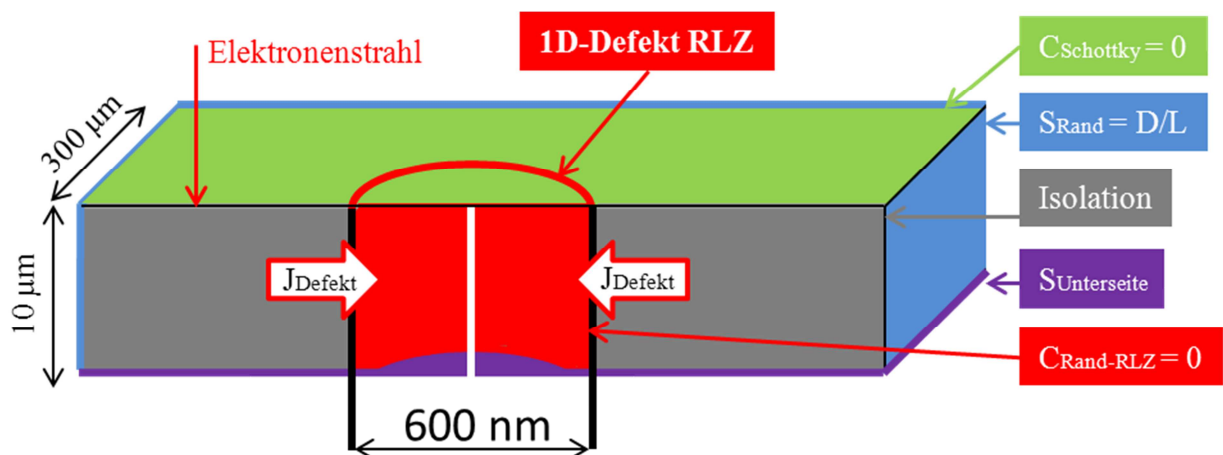


Abb. A 8: Modellskizze des simulierten EBIC-Aufbaus mit oberseitigem Schottky-Kontakt für eine zylinderförmige Raumladungszone mit einem Durchmesser von 600 nm

Zu Kapitel 10.4.2 „Ladungsträgergeneration mittels Licht (AM 1)“, siehe S. 136 und S. 137

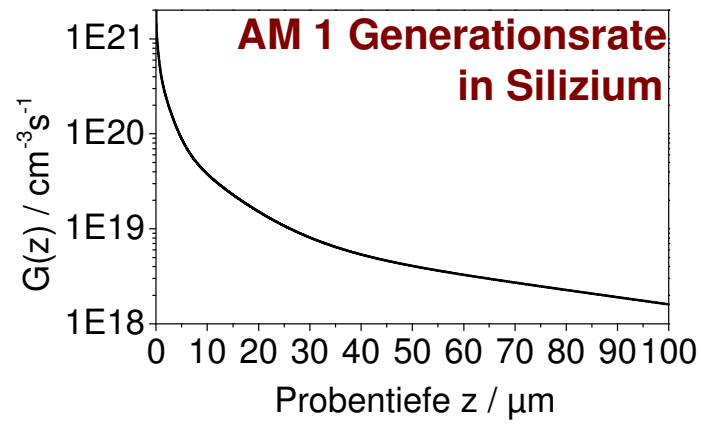


Abb. A 9: Generationsrate G der Ladungsträger (Gln. 10-4) aus [110] in Abhängigkeit von der Probertiefe z in Silizium für AM 1 (Stand der Sonne im Zenit und bei “klarem“ Wetter)

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

#	Anzahl
$\vec{\nabla} = \nabla$	Nabla-Operator
$\Gamma = \partial\Omega$	Rand des Lösungsgebietes (FE)
$\Gamma_E = \partial\Omega_E = \partial T$	Rand eines finiten Elementes
Δ_L	Laplace-Operator
Δp	Überschussladungsträgerdichte der Löcher
Δn	Überschussladungsträgerdichte der Elektronen
$\Delta\sigma_i$	kompressive, tensile Verspannung des Siliziumgitters ($i = 1, 2, 3, 4$)
δ	Durchmesser des Elektronenstrahls ($\delta =: 0,01 \cdot R_e$)
ε	linearer Ausdehnungskoeffizient
$\eta = J/J_0$	EBIC-Sammlungseffizienz
η_{I-SC}	Kurzschlussstromeffizienz (Gln. 10-3)
λ	Wellenlänge
λ_0	Anregungswellenlänge des Lasers (in dieser Arbeit: $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$)
μ	Beweglichkeit der Ladungsträger
v	Testfunktion
ν_{Raman}	Raman-Verschiebung (Gln. 3-29)
ν_{th}	thermische Geschwindigkeit
π	Kreiszahl ($\pi = 3,1415926\dots$)
σ	Standartabweichung
σ_n	Einfangquerschnitt für Elektronen
σ_p	Einfangquerschnitt für Löcher
τ	Lebensdauer der Ladungsträger
φ	Phasenverschiebung
φ_{el}	elektrisches Potential
φ_i	Basisfunktion (= Knotenbasisfunktion)
ω	Modulationsfrequenz des Generationssignales (Winkelgeschwindigkeit)
Ω	Lösungsgebiet (FE)
$\Omega_E = T$	finites Element
BB	Band-Band Lumineszenz (Si-BB: $\sim 1,09 \text{ eV}$)

C	Dichte der freien Ladungsträger
c^*	Anpassungsvariable für FE-Simulation
CL	Kathodolumineszenzspektroskopie
CPS	Cross-Power-Spectrum
CZ-Si	Silizium aus dem Czochralski-Verfahren
D	Diffusionskoeffizient der Ladungsträger
DFT	diskrete Fourier-Transformation
DOF	Anzahl der berechneten Werte im Lösungsgebiet (<u>d</u> egree <u>o</u> f <u>f</u> reedom)
e	eulersche Zahl ($e = 2,718281828\dots$)
e-h-Paare	Elektron-Loch-Paare
E_B	Strahlenergie des Elektronenstrahls
EBIC	Elektronenstrahl induzierter Strom
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_F	Fermi-Energie
E_{Gap}	Bandlücke
E_L	Energie des Leitungsbandes
E_{Photon}	Photonenenergie
E_T	Energieniveau des Rekombinationszentrums
E_V	Energie des Valenzbandes
FE	finite Elemente
FZ-Si	Silizium aus dem Float-Zone-Verfahren
G	Ladungsträgergenerationsfunktion
$G_{\text{global}}(t)$	globale Generationsrate ($G_{\text{global}}(t) = \iiint G(r, t) \, dV$)
$\text{grad}(\varphi)$	Anstieg der Phasenverschiebung φ
I_B	Strahlstrom des Elektronenstrahls
J_{Diff}	Diffusionsstrom
J_{Drift}	Driftstrom
J_{EBIC}	EBIC-Strom
J_n	Strom der Elektronen
J_p	Strom der Löcher
k_B	Boltzmann-Konstante
KG	Korngrenze
L	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger

L_{eff}	effektive Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger
mc-Si	multikristallines Silizium
n	Ladungsträgerdichte der Elektronen
\vec{n}	Normalenvektor
n_0	Ladungsträgerdichte der Elektronen im thermischen Gleichgewicht
n^*	Anpassungsvariable für FE-Simulation
N_D	Dotierstoffkonzentration
n_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
NIR	naher Infrarotbereich der Wellenlänge
N_L	effektiven Zustandsdichte im Leitungsband
n_{Schottky}	Normalenvektor zur Schottky-Kontakt-Oberfläche
N_T	Trapdichte
N_V	effektiven Zustandsdichte im Valenzband
p	Ladungsträgerdichte der Löcher
p_0	Ladungsträgerdichte der Löcher im thermischen Gleichgewicht
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PL	Photolumineszenzspektroskopie
ppmw	parts per million by weight
q	elektrische Ladung
r	Ortsvektor
R	Ladungsträgerrekombinationsfunktion
R_{Auger}	Auger-Rekombinationsrate
R_{BB}	Rekombinationsrate für die strahlende Rekombination
R_e	Eindringtiefe des Elektronenstrahls
R_{eff}	effektive Rekombinationsrate
RGS	Ribbon Growth on Substrate
RLZ	Raumladungszone
$R_{\text{Oberfläche}}$	Rekombinationsrate an der Oberfläche
R_{SRH}	Shockley-Read-Hall-Rekombinationsrate
RT	Raumtemperatur
S_{AB}	Cross-Power-Spectrum (Gln. 3-61, Gln. 3-62)
S	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$S_{\text{Oberseite}}$	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Probenoberseite

$S_{\text{Unterseite}}$	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Probenunterseite
SE	Sekundärelektronen
Si	Silizium
Si_3N_4	Siliziumnitrid
SiC	Siliziumkarbid
SRH	Shockley-Read-Hall-Rekombination
t	Zeit
T	absolute Temperatur
T_h	finite Elementaufteilung des Lösungsgebietes
v_s	Rekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze
VGf	Vertical Gradient Freeze
X_{Getter}	Größe der Getterzone
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Eigene Publikationen und Vorträge

M. Holla, M. Ratzke, W. Seifert, M. Kittler. *Simulation of phase propagation delay for modulated EBIC in thin Silicon samples*. Vortrag MI 9.4, DPG-Frühjahrstagung Dresden, 03.04.2014

G. Sarau, S. Christiansen, M. Holla, W. Seifert. Correlating internal stresses, electrical activity and defect structure on the micrometer scale in EFG silicon ribbons. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2264–2271, 2011. [72]

M. Holla, T. Arguirov, G. Jia, M. Kittler, C. Frank-Rotsch, F. M. Kiessling, P. Rudolph. Defect characterization of poly-Ge and VFG-grown Ge material. *Solid State Phenomena* 156-158, 483, 2010. [16].

M. Holla, T. Arguirov, W. Seifert, M. Kittler. Analysis of silicon carbide and silicon nitride precipitates in block cast multicrystalline silicon. *Solid State Phenomena*, 156-158, 41, 2009. [35]

T. Mchedlidze, T. Arguirov, M. Holla, M. Kittler. Electroluminescence from p-i-n structure fabricated using crystalline silicon on glass technology. *Journal of Applied Physics* 105, 093107, 2009. [21]

G. Sarau, M. Becker, S. Christiansen, M. Holla, W. Seifert. Micro-Raman mapping of residual stresses at grain boundaries in multicrystalline block cast silicon solar cell material: Their relation to the grain boundary microstructure and recombination activity. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg Germany, 2009. [52]

M. Holla, T. Arguirov, W. Seifert, M. Kittler. *Analysis of silicon carbide and silicon nitride precipitates in block cast multicrystalline silicon*. Internat. Conf. GADEST 2009, Sept. 26 - Oct. 2, 2009, Döllnsee-Schorfheide, Germany

M. Holla, T. Arguirov, G. Jia, M. Kittler, Ch. Frank-Rotsch, F. Kießling, P. Rudolph. *Defect characterization of poly-Ge and VGF-grown Ge material*. Internat. Conf. GADEST 2009, Sept. 26 - Oct. 2, 2009, Döllnsee-Schorfheide, Germany

W. Seifert, M. Holla, M. Kittler, M. Trushin, O. Vyvenko, J. Bauer, B. Gründig-Wendrock, C. Knopf, A. Erko, I. Zizak, G. Martinez-Criado. *Fe/Cu precipitation at Sinitride and Sicarbide particles in intentionally contaminated block cast Si*. 3rd Internat. Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, June 3-5, 2009, Trondheim, Norway

M. Holla, M. Kittler, W. Seifert, G. Jia. *EBIC-Untersuchungen an ausgedehnten Defekten*. Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelemente-Technologie Erlangen, Abt. Kristallzüchtung, Eingeladener Vortrag am 20.04.2009

M. Holla, S. Kouteva-Arguirova, W. Seifert, M. Kittler. *EBIC-, PL- und CL-Untersuchungen von IS30-Material*. Arbeitstreffen Verbundprojekt SolarFocus, Arnstadt, September 22-24, 2008

W. Seifert, M. Holla, T. Arguirov, T. Mchedlidze, M. Kittler. *Spektral aufgelöste Photolumineszenzuntersuchungen an Q-Cells-Material*. Arbeitstreffen Verbundprojekt SolarFocus, Arnstadt, September 22-24, 2008

M. Holla, A. Fischer, W. Akhmetov, T. Mchedlidze, G. Jia, W. Seifert, S. Suckow, G. Kissinger, M. Kittler. *Contamination during High Temperature Treatments in SiC Reactor Tubes*. SiWEDS Meeting, March 27-28, 2008, Stanford (CA), USA

W. Seifert, G. Jia, T. Arguirov, M. Holla, M. Kittler, T. Mchedlidze. *Untersuchungen zur elektrischen Aktivität von Defekten in Blockmaterial*. Arbeitstreffen Verbundprojekt SolarFocus, Ochsenfurt, März 11-13, 2008

M. Holla, M. Kittler, W. Seifert. *Rekombination an ausgedehnten Defekten*. Arbeitstreffen Verbundprojekt SolarFocus, Göttingen, Januar 14-15, 2008

Literaturverzeichnis

- [1] A. Grubler, T. Johansson, L. Mundaca, N. Nakicenovic, S. Pachauri, K. Riahi, H-H. Rogner, L. Strupeit. *Global energy assessment – Toward a sustainable future*. Energy Primer, Chapter 1, Cambridge UK: Cambridge University Press, 2012.
- [2] Publications Office of the European Union 2013. *EU energy in figures*. Statistical pocketbook 2013.
- [3] M. Hegger, M. Fuchs, T. Stark, M. Zeumer. *Energie Atlas: Nachhaltige Architektur*. Walter de Gruyter, 2007.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop. *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. Prog. Photovolt: Res. Appl. 23, 1–9, 2015.
- [5] K. Nakajima, N. Usami. *Crystal Growth of Si for Solar Cells*. Springer, Advances in Materials Research 14, 2009.
- [6] S. M. Sze, K. Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, INC, 3rd Edition, 2007.
- [7] M. A. Green. *High efficiency silicon solar cells*. Trans Tech Publications, No. 5, 1987.
- [8] N. H. Fletcher. *The high current limit for semiconductor junction devices*. Proc. I.R.E. 45, 862-72, 1957.
- [9] H.-G. Wagemann. *Photovoltaik*. Akademie-Journal, 01.2004.
- [10] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, L. J. Geerligs. *Transition-metal profiles in a multicrystalline silicon ingot*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 97, 033523 2005.
- [11] R. Søndenå, A.-K. Sjøiland, H. Angelskår, A. Holt. *Light Induced Degradation in mc-Si Based on Compensated Silicon*. Energy Procedia, 27, 70–75, 2012.
- [12] H. J. Möller, L. Long, M. Werner, D. Yang. *Oxygen and Carbon Precipitation*. phys. stat. sol. (a) 171, 175, 1999.

- [13] M. Müller, D. Jockel, F. Kropfgans. *Vertical-gradient-freeze-Verfahren zur Herstellung von Kristallen*. WO2013104729 A1, 18. Juli 2013.
- [14] W. Kern. *Thin Film Processes II*. Academic Press, 2012.
- [15] M.A. Green, P.A. Basore, N. Chang, D. Clugston, R. Egan, R. Evans, D. Hogg, S. Jarnason, M. Keevers, P. Lasswell, J. O'Sullivan, U. Schubert, A. Turner, S.R. Wenham, T. Young. *Crystalline silicon on glass (CSG) thin-film solar cell modules*. Sol. Energy, 77, 857, 2004.
- [16] P. A. Basore. *CSG-2: expanding the production of a new polycrystalline silicon PV technology*. Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy, 544, Dresden, 2006.
- [17] D. B. Holt, B. G. Yacobi. *Extended defects in semiconductors - electronic properties, device effects*. Cambridge University Press; 2007.
- [18] R. N. Hall. *Electron-hole recombination in germanium*. Phys. Rev. 87, 387, 1952.
- [19] W. Shockley, W.T. Read. *Statistics of the recombinations of holes and electrons*. Phys. Rev. 87, 835–842, 1952.
- [20] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer; 2. Auflage; S.10; 2002.
- [21] R. H. Schnurr, H. D. Southward. *Radiation effects on gallium arsenide devices and schottky diodes*. Technical Report No. AFWLTR-68-31, Vol I, 1968.
- [22] W. Schröter, H. Cerva. *Interaction of point defects with dislocations in silicon and germanium: electrical and optical effects*. Solid State Phenomena 85-86, 67, 2002.
- [23] M. Kittler, X. Yu, O.F. Vyvenko, M. Birkholz, W. Seifert, M. Reiche, T. Wilhelm. *Self-organized pattern formation of biomolecules at silicon surfaces: Intended application of a dislocation network*. Materials Science and Engineering C 26, 902 – 910, 2006.
- [24] F. Holzer. *Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma*. Dissertation, 2003.

- [25] M. Holla, T. Arguirov, G. Jia, M. Kittler, C. Frank-Rotsch, F. M. Kiessling, P. Rudolph. *Defect characterization of poly-Ge and VFG-grown Ge material*. Solid State Phenomena 156-158, 483, 2010.
- [26] C. J. Wu, D. B. Wittry. *Investigation of minority-carrier diffusion length by electron bombardment of schottky barriers*. Journal of Applied Physics 49; p.2827; 1978.
- [27] R. C. Alig, S. Bloom, C. W. Struck. *Scattering by ionization and phonon emission in semiconductors*. Phys. Rev. B, 22, 5565, 1980.
- [28] T. E. Everhart, P. H. Hoff. *Determination of kilovolt electron energy dissipation versus penetration distance in solid materials*. Journal of Applied Physics vol. 42, 13, 5837-5846, 1971.
- [29] C. Donolato. *An analytical model of SEM and STEM charge collection images of dislocations in thin semiconductor layers: I. Minority carrier generation, diffusion, and collection*. Physica Status Solidia 65, 649-658, 1981.
- [30] M. Kittler, W. Seifert. *Minority-carrier diffusion length: measurements by EBIC, connection to materials microstructure and relation to device performance*. Journal de Physique Colloque C6, Supplement au no6, Tome 24, 1989.
- [31] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer Science + Business Media New York; third edition; 2003 .
- [32] T. V. Arguirov. *Electro-optical properties of dislocations in silicon and their possible application for light emitters*. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2007.
- [33] M. Kittler, W. Seifert, T. Arguirov, I. Tarasov, S. Ostapenko. *Room-temperature luminescence and electronbeam-induced beam-induced current (EBIC) recombination behaviour of crystal defects in multicrystalline silicon*. Solar Energy Materials & Solar Cells 72, 465–472, 2002.
- [34] O. Breitenstein, J. Bauer, M. Kittler, T. Arguirov, W. Seifert. *EBIC and luminescence studies of defects in solar cells*. Scanning, Vol. 30, 331–338, 2008.

- [35] I. d. Wolf. *Stress measurements in Si microelectronics devices using raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy Vol. 30, Issue 10, 877–883, 1999.
- [36] M. Ratzke. *Kraftmikroskopie als Werkzeug zur Charakterisierung elektrischer Oberflächeneigenschaften*. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2011.
- [37] H. R. Schwarz, N. Köckler. *Numerische Mathematik*. 8. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [38] H. Goering, H.-G. Roos, L. Tobiska. *Die Finite-Elemente-Methode für Anfänger*. 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [39] T. Westermann. *Modellbildung und Simulation: Mit einer Einführung in ANSYS*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [40] C. T. Kelley. *Iterative methods for linear and nonlinear equations*. SIAM - Society for Industrial and Applied Mathematics, 1995 (electronic book version: http://www.siam.org/books/textbooks/fr16_book.pdf).
- [41] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor, J. Z. Zhu. *The finite element method, its basis & fundamentals*. 6th edition, Verlag Butterworth-Heinemann, 2005.
- [42] AB, COMSOL. *Comsol multiphysics user's guide*. Comsol 3.5a, 2008.
- [43] M. Hanke-Bourgeois. *Grundlagen der Numerischen Mathematik und des Wissenschaftlichen Rechnens*. Springer-Verlag, 2008.
- [44] J. P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, M. Werner, M. Hejjo Al-Rifai, T. Buonassisi, M.D. Pickett, M. Ghosh, A. Müller, N. Le Quang. *Distribution and formation of silicon carbide and silicon nitride precipitates in block-cast multicrystalline silicon*. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona Spain, 2005.
- [45] J. Bauer, O. Breitenstein, A. Lotnyk, H. Blumtritt. *Investigations on different types of filaments in multi-crystalline silicon for solar cells*. Proc. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, 2007.

- [46] M. Holla, T. Arguirov, W. Seifert, M. Kittler. *Analysis of silicon carbide and silicon nitride precipitates in block cast multicrystalline silicon*. Solid State Phenomena, 156-158, 41, 2009.
- [47] J. Bauer, O. Breitenstein, J.-P. Rakotoniaina. *Electronic activity of SiC precipitates in multicrystalline solar silicon*. phys. stat. sol. (a) 204, 7, 2190–2195, 2007.
- [48] A. Lotnyk, J. Bauer, O. Breitenstein, H. Blumtritt. *SiC precipitates in block-cast multicrystalline silicon: A TEM characterization*. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia Spain, 2008.
- [49] J. Bauer, O. Breitenstein, M. Becker, J. Lenzner. *Electrical investigations on SiC precipitates found in block-cast solar silicon*. Proc. 17th NREL Workshop on Crystalline Silicon .
- [50] K. Honda, S. Yokoyama, S.-I. Tanaka. *Assignment of the raman active vibration modes of b-Si₃N₄ using micro-Raman scattering*. Journal of applied Physics Vol. 85, 10, 1999.
- [51] W. Seifert, J. Bauer, A. Erko , M. Holla , B. Gründig-Wendrock , M. Kittler , C. Knopf , G. Martinez-Criado , M. Trushin , O. F. Vyvenko , I. Zizak. *Fe/Cu precipitation at Si nitride and Si carbide particles in intentionally contaminated block cast silicon*. Proceedings 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells 3 , 40, 2009.
- [52] R. J. Bruls, H. T. Hintzen, G. de With, R. Metselaar, J. C. van Miltenburg. *The temperature dependence of the grüneisen parameters of MgSiN₂, AlN and b-Si₃N₄*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 62, 783-792, 2001.
- [53] Y. Okada, Y. Tokumaru. *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500K*. Journal of Applied Physics 56, 2, 314-320, 1984.
- [54] A. A. Istratov, T. Buonassisi, R. J. McDonald, A. R. Smith, R. Schindler, J. A. Rand, J. P. Kalejs, E. R. Weber. *Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length*. Journal of Applied Physics 94, 6552-6559, 2003.
- [55] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, L. J. Geerligs. *Transition-metal profiles in a multicrystalline silicon ingot*. Journal of Applied Physics 97, 33523, 2005.

- [56] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. D. Pickett, J.-P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, M. A. Marcus, S. M. Heald, E. R. Weber. *Transition metals in photovoltaic-grade ingot-cast multicrystalline silicon: Assessing the role of impurities in silicon nitride crucible lining material*. Journal of Crystal Growth 287, 402–407, 2006.
- [57] B. Schuller, R. Carius, S. Mantl. *Optical and structural properties of b-FeSi₂ precipitate layers in silicon*. Journal of Applied Physics 94, 207, 2003.
- [58] S. M. Boyer, A. J. Moulson. *A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon*. Journal of Materials Science 13, 1637-1646, 1978.
- [59] R. Donald, R. Messier, P. Wong. *Kinetics of nitridation of Si powder compacts*. Journal of the American Ceramic Society Vol. 56; Issue 9; 480–485; 1973.
- [60] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo. *Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon*. J. Electrochem. Soc., Vol. 120, Issue 7, 975-979, 1973.
- [61] T. Narushima, N. Ueda, M. Takeuchi, F. Ishii, Y. Iguchi. *Nitrogen solubility in liquid silicon*. Materials Transactions, JIM; ISSN:0916-1821, VOL.35, 11, 821-826, 1994.
- [62] L. Ming, M. Xiang-Yang, Y. De-Ren. *Kinetics of nitrogen indiffusion in czochralski silicon annealed in nitrogen ambient*. Chin.Phys.Lett. Vol. 25, No. 2, 648, 2008.
- [63] T. Mchedlidze, T. Arguirov, M. Holla, M. Kittler. *Electroluminescence from p-i-n structure fabricated using crystalline silicon on glass technology*. Journal of Applied Physics 105, 093107, 2009.
- [64] V. Kveder, M. Kittler, W. Schröter. *Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior*. Phys. Rev. B 63, 115208, 2001.
- [65] A. Castaldini, D. Cavalcoli, A. Cavallini, S. Pizzini. *Experimental Evidence of Dislocation Related Shallow States in p-Type Si*. Phys. Rev. Lett. 95, 076401, 2005.

- [66] D. Macdonald, A. Cuevas, J. Wong-Leung. *Capture cross sections of the acceptor level of iron–boron pairs in p-type silicon by injection-level dependent lifetime measurements*. Journal of Applied Physics 89, S. 7932, 2001.
- [67] C. Frank-Rotsch, P. Rudolph. *Vertical gradient freeze of 4 inch Ge crystals in a heater-magnet module*. J. Crystal Growth, Vol. 311, 2294, 2009.
- [68] O. F. Vyvenko, T. Buonassisi, A. A. Istratov, H. Hieslmair, A. C. Thompson, R. Schindler, E. R. Weber. *X-ray beam induced current—a synchrotron radiation based technique for the in situ analysis of recombination properties and chemical nature of metal clusters in silicon*. Journal of Applied Physics 91, 6, 2002.
- [69] Informationen unter: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html>, (05.02.2015).
- [70] G. Sarau, M. Becker, S. Christiansen, M. Holla, W. Seifert. *Micro-Raman mapping of residual stresses at grain boundaries in multicrystalline block cast silicon solar cell material: Their relation to the grain boundary microstructure and recombination activity*. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg Germany, 2009.
- [71] G. Sarau, S. Christiansen, M. Holla, W. Seifert. *Correlating internal stresses, electrical activity and defect structure on the micrometer scale in EFG silicon ribbons*. Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 2264–2271, 2011.
- [72] R. Hull. *Properties of crystalline silicon*. IET, London, 1999.
- [73] M. Kittler, W. Seifert. *Estimation of the upper limit of the minority-carrier diffusion length in multicrystalline silicon: Limitation of the action of gettering and passivation on dislocations*. Proc. GADEST 2003, in: Solid State Phenomena, Vols. 95-96, 197, 2004.
- [74] J. Lu, M. Wagener, G. Rozgonyi, J. Rand, R. Jonczyk. *Effects of grain boundary on impurity gettering and oxygen precipitation in polycrystalline sheet silicon*. Journal of Applied Physics 94, 140, 2003.
- [75] M. Kittler, W. Seifert, M. Stemmer, J. Palm. *Interaction of iron with a grain boundary in borondoped multicrystalline silicon*. Journal of Applied Physics 77, 3725, 1995.

- [76] M. Kittler, W. Seifert. *EBIC defect characterisation: state of understanding and problems of interpretation*. Materials Science and Engineering B42, 8- 13, 1996.
- [77] L. Liua, S. Nakanoa, K. Kakimotoa. *Carbon concentration and particle precipitation during directionalsolidification of multicrystalline silicon for solar cells*. Journal of Crystal Growth 310, 2192–2197, 2008.
- [78] I. E. Reis, S. Riepe, W. Koch, J. Bauer, S. Beljakowa, O. Breitenstein, H. Habenicht, D. Kreßner-Kiel, G. Pensl, J. Schön, W. Seifert. *Effect of impurities on solar cell parameters in intentionally contaminated multicrystalline silicon*. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg Germany, 2009.
- [79] J. Junge, A. Herguth, S. Seren, G. Hahn. *Reducing the impact of metal impurities in block-cast mc silicon*. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg Germany, 2009.
- [80] R. Kvande, L. J. Geerligs, G. Coletti, L. Arnberg, M. Di Sabatino, E. J. Øvrelid, C. C. Swanson. *Distribution of iron in multicrystalline silicon ingots*. Journal of Applied Physics 104, 064905, 2008.
- [81] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido, S. Tsunekawa. *Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon*. Journal of Applied Physics 96, 5490, 2004.
- [82] A. Liu, D. Walter, S. P. Phang, D. Macdonald. *Investigating internal gettering of iron at grain boundaries in multicrystalline silicon via photoluminescence imaging*. IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 2, No. 4, 2012.
- [83] G. Rozgonyi, L. Yu. *Hierarchy of grain boundary impurity gettering and passivation in multi-crystalline silicon*. Project No: 2010-NCSU-3, Interim Report 4.
- [84] E. R. Weber. *Transition Metals in Silicon*. Appl. Phys. A 30, 1-22, 1983.
- [85] U. Goesele, P. Laveant, R. Scholz, N. Engler, P. Werner. *Diffusion engineering by carbon in silicon*. Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 610, Materials Research Society, 2000.

- [86] R. C. Newman. *Oxygen diffusion and precipitation in czochralski silicon*. J. Phys.: Condens. Matter 12, R335–R365. 2000.
- [87] J. D. Zook. *Effects of grain boundaries in polycrystalline solar cells*. Appl. Phys. Lett. 37, 223, 1980.
- [88] J. Martinez, A. Criado, J. Piqueras. *Grain boundary potential determination in polycrystalline silicon by the scanning light spot technique*. Journal of Applied Physics 52, 1301, 1981.
- [89] J. Marek. *Scanning electron microscope charge-collection images of grain boundaries*. Journal of Applied Physics 53, 1454, 1982.
- [90] C. Donolato. *Theory of beam induced current characterization of grain boundaries in polycrystalline solar cells*. Journal of Applied Physics 54, 1314, 1983.
- [91] M. Stemmer. *Monte Carlo simulation of the minority-carrier recombination at and around grain boundaries surrounded by a denuded zone revealed by light-beam-induced current mapping*. Mater. Sci. Eng. B 24, 180, 1994.
- [92] T. Heumann. *Diffusion in Metallen*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1992.
- [93] A. Jäger-Waldau. *PV status report 2010*. Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics. Tech. rep., European Commission, DG Joint Research Centre, 2010.
- [94] D. Amkreutz, J. Müller, M. Schmidt, T. Hänel, T. F. Schulze. *Electron-beam crystallized large grained silicon solar cell on glass substrate*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications Vol. 19, Issue 8, 937–945, 2011.
- [95] J. D. Kamm, H. Bernt. *Theory of diffusion constant-, lifetime- and surface recombination velocity-measurements with the scanning electron microscope*. Solid-State Electronics Vol. 21, 957-964, 1978.
- [96] J. D. Kamm. *Verfahren zur Bestimmung elektrischer Halbleiterparameter mit dem Raster-Elektronenmikroskop*. Dissertation, Technische Universität München, 1976.

- [97] M. Abramowitz, I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. National Bureau of Standards Applied Mathematics Series, 55 Issued, 1964.
- [98] H. Föll. *AMAT Hyperscript*. Christian-Albrechts-University of Kiel, 10.12.2015 (http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_9/advanced/t9_2_1.html).
- [99] T. Fuyuki, H. Matsunami. *Determination of lifetime and diffusion constant of minority carriers by a phaseshift technique using an electronbeaminduced current*. Journal of Applied Physics 52, 3428, 1981.
- [100] A. B. Sproul. *Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors*. Journal of Applied Physics 76, 2851, 1994.
- [101] M. Kittler, X. Yu, T. Mchedlidze, T. Arguirov, O. F. Vyvenko, W. Seifert, M. Reiche, T. Wilhelm, M. Seibt, O. Voß, A. Wolff, W. Fritzsche. *Regular dislocation networks in silicon as a tool for nanostructure devices used in optics, biology, and electronics*. Small, 3, 6, 964 – 973, 2007.
- [102] X. Yua, T. Arguirov, M. Kittler, W. Seifert, M. Ratzke, M. Reiche. *Properties of dislocation networks formed by Si wafer direct bonding*. Materials Science in Semiconductor Processing 9, 96–101, 2006.
- [103] M. Kittler, M. Reiche, H.-M. Krause. *Charge carrier transport along grain boundaries in silicon*. Solid State Phenomena Vols. 205-206, 293-298, 2014.
- [104] M. Kittler, M. Reiche, T. Arguirov, T. Mchedlidze, W. Seifert, O.F. Vyvenko, T. Wilhelm, X. Yu. *Dislocations in silicon as a tool to be used in optics, electronics and biology*. Solid State Phenomena Vols. 131-133, 289-292, 2008.
- [105] D. Sontag, G. Hahn, P. Geiger, P. Fath, E. Bucher. *Two-dimensional resolution of minority carrier diffusion constants in different silicon materials*. Solar Energy Materials & Solar Cells 72, 533–539, 2002.
- [106] G. Hahn, D. Sontag, C. Haessler. *Current collecting channels in RGS silicon solar cells - are they useful?* Solar Energy Materials & Solar Cells 72, 453–464, 2002.

- [107] C. Haessler, H.-U. Hoefs, S. Thurm, O. Breitenstein, M. Langenkamp. *Electronic activity of inversion channels: exceptionally high short circuit currents $>30\text{ mA/cm}^2$ on small grain ribbon growth on substrate (RGS) silicon*. Proceedings of the 16th EC PVSEC, Glasgow, 1352, 2000.
- [108] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. ISBN 0-471-49196-9, 94, 2003.
- [109] W. Shockley, H. J. Queisser. *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. Journal of Applied Physics 32, 510, 1961.
- [110] J. Furlan, S. Amon. *Approximation of the carrier generation rate in illuminated silicon*. Solid-State Electronics Vol. 28, Issue 12, 1241–1243, 1985.
- [111] T. Buonassisi, O. F. Vyvenko, A. A. Istratov, E. R. Weber, G. Hahn, D. Sontag, J. P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, J. Isenberg, R. Schindler. *Observation of transition metals at shunt locations in multicrystalline silicon solar cells*. Journal of Applied Physics 95, 1556, 2004.
- [112] Temperaturdaten. *Verbundprojekt Solarsilizium-Forschungscluster SolarFocus*, 2009.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich einen von tiefen Herzen kommenden Dank den Mentoren und Mitarbeitern am IHP/BTU Joint Lab und meiner Familie festhalten. Sie haben mich durch schwere Zeiten meines Lebens liebevoll und unterstützend begleitet, mich aufgerichtet und schlussendlich diese Arbeit ermöglicht. Sie gaben mir die Kraft bis zum Ende durchzuhalten.

Lieber Herr Prof. Kittler, ich wäre heute nicht da, wo ich stehe, wenn Sie mich nicht unterstützt und mir Möglichkeiten zur Weiterentwicklung offeriert hätten. Für alle Ideen, Diskussionen, Hinweise, Ihre Zeit und Geduld möchte ich Ihnen von Herzen danken.

Durch seinen langjährigen Erfahrungsschatz erweiterte Dr. Seifert meinen geistigen Horizont. Ich danke Ihm für alle auch häufig turbulenten Diskussionen und für alle mir gewidmete Zeit, sei es privat oder beruflich.

Ich möchte Dr. Arguirov danken, der mit mir auch unpopuläre Diskussionswege gegangen ist und mich insbesondere in Kapitel 4 unterstützt hat.

Ein weiterer Dank gilt Dr. Ratzke. Durch sein FEM-knowhow ermöglichte er mir einen einfachen und logischen Einstieg in die Comsol-Simulationswelt.

Für die in Kapitel 7 zur Verfügung gestellten Raman- und EBSD-Messungen möchte ich Dr. Sarau danken.

Die von meiner Familie offerierte Unterstützung und Aufopferung kann ich ihnen nie zurückgeben und mit nichts aufwiegen. Mama, Papa und Laura habt von Herzen Dank, dass auch ihr mit mir diesen schwierigen Weg bis zum Schluss gegangen seid, wo mich andere schon verlassen hatten.

Zuletzt möchte ich selbstverständlich den Gutachtern meinen großen Dank aussprechen, die ihre Zeit für diese Arbeit geopfert haben.